11 февраля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 136, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

Ц. Андо (Tsuyoshi Andô). О некоторых классах выпуклых функций 1007
Ю. М. Березанский. Одно обобщение многомерной теоремы Бохнера 1011
Б. Р. Вайнберг. Асимптотика функции Грина для уравнений Соболева — Гальперна 1015
А. В. Кибенко. К теории обыкновенных дифференциальных уравнений в банаховых пространствах 1019
А. Ю. Левин. О дифференциальных свойствах функции Грина многоточечной краевой задачи 1022
Г. А. Мещеряков. О новых экстремальных проблемах 1026
А. М. Молчанов. Разделение движений и асимптотические методы в теории нелинейных колебаний 1030
Е. С. Сабинина. О задаче Коши для уравнения нестационарной фильтрации газа с многими пространственными переменными 1034
В. Я. Стеценко. *K*-правильные конусы 1038

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

О. Б. Лупанов. О реализации функций алгебры логики формулами ограниченной глубины в базисе &, $\vee$, $^-$ 1041
В. Л. Мурский. Об эквивалентных преобразованиях контактно-вентильных схем 1043

ГИДРОМЕХАНИКА

В. И. Ильичев. О частоте образования кавитационных каверн в турбулентных пограничных слоях и спутных течениях 1047
Н. И. Польский и **И. Т. Швец.** Об автомодельных решениях уравнений ламинарного пограничного слоя в магнитной гидродинамике 1051

АСТРОНОМИЯ

Г. А. Гурзадян. Возможность наблюдения газовых туманностей в линии Лайман альфа 1055

ФИЗИКА

Л. М. Барков и **Д. М. Самойлович.** Проявление ядерных эмульсий 1059

А. М. Тютиков. О влиянии механических напряжений на вторичную электронную эмиссию с окиси бериллия 1063

ГЕОФИЗИКА

В. Г. Истомин. Ионы магния и кальция в верхней атмосфере Земли 1066
А. И. Хребтов. Внутреннее тепло нефтегазоносных площадей 1069

ХИМИЯ

И. П. Алимарин, О. М. Петрухин и **Цзе Юнь-сян.** Разделение ниобия и тантала экстракцией N-бензоилфенилгидроксиламината ниобия 1073
Ю. В. Басков и **В. В. Перекалин.** Синтез и химия нитроаллила 1075
И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская и **К. А. Кочешков.** Дипольные моменты оловоорганических хлоридов и их способность к комплексообразованию 1079
М. Б. Горовиц и **Н. К. Абубакиров.** Новый синтез 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетата 1082
В. М. Грязнов, В. И. Шимулис и **В. Д. Ягодовский.** Зависимость каталитических свойств металлов от степени приближения состояния их поверхности к равновесному 1086
Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Шейнкер и **Ю. Д. Корешков.** Инфракрасные спектры и строение некоторых небензоидных ароматических соединений 1090
В. И. Михеева и **В. Б. Брейцис.** Изотермы растворимости при 0° С в тройных системах $NaBH_4$— NaCl — H_2O и $NaBH_4$— NaBr — H_2O 1093
А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова и **Р. Б. Материкова.** Ацетильные производные пентаэтанодиферроцена 1096
Г. И. Никишин, Г. В. Сомов и **А. Д. Петров.** Синтез 1,14-тетрадекандикарбоновой и 1,15-пентадекандикарбоновой кислот 1099
А. В. Николаев и **М. П. Михайлова.** Способ определения состава экстрагируемого комплекса 1102
А. Н. Севченко и **И. П. Зятьков.** Инфракрасные спектры несимметричных диацильных перекисей 1104
Л. Х. Фрейдлин и **В. З. Шарф.** Исследование ступенчатой дегидратации гликолей на трикальцийфосфатном катализаторе 1108
С. И. Хромов, Э. А. Шокова, Х. Е. Стерин и **Б. А. Казанский.** Контактные превращения циклооктана в присутствии никелевого катализатора . . . 1112
З. А. Шабарова, Т. Рябова и **М. А. Прокофьев.** Синтез нуклеотидкоферментов и родственных соединений 1116
Н. И. Шуйкин, Э. Ковач, И. Ф. Бельский и **М. Барток.** Каталитическое гидрирование органических окисей в проточной системе при повышенном давлении водорода 1120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. Афанасьев, В. А. Пономаренко и **Н. А. Задорожный.** Адсорбционная способность и каталитическая активность платинированного угля в отношении присоединения некоторых кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям 1123
А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле и **Н. А. Шурмовская.** О некоторых электрофизических свойствах полимерных комплексов тетрацианэтилена с металлами 1127
Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский и **Н. М. Эмануэль.** Критические явления при жидкофазном окислении бутана в бензоле 1130
А. В. Бондаренко, В. Ф. Киселев и **К. Г. Красильников.** О термической дегидратации кремнезема и некоторых свойствах его поверхности 1133
Р. М. Войтенко и **Э. М. Раскина.** О некоторых свойствах полимерных полупроводниковых материалов 1137
П. А. Демченко и **А. В. Думанский.** Десолюбилизация углеводородов из растворов мыл нафтеновых кислот и лаурината калия 1139
Р. М. Зайдель. Об устойчивости детонационных волн в газовых смесях . . . 1142
В. И. Кравцов и **А. Ф. Ермолова.** Стационарные потенциалы цинка и амальгамированного цинка в сульфатных растворах, содержащих переменные количества ионов цинка и водорода 1146
А. И. Розловский. Уточнение решения уравнения теплопроводности в пламени 1150
Я. И. Турьян и **А. И. Цинман.** Влияние концентрации и природы щелочи на кислородное перенапряжение на никелевом аноде 1154

Стр.

А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий и **Н. В. Николаева-Федорович.** Кривые ток — время при восстановлении анионов на капельном ртутном электроде . 1158
М. И. Шахпаронов. Релеевское рассеяние света и ориентационная упорядоченность молекул 1162

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Н. Плаксин, М. А. Беляков и **Л. П. Старчик.** Применение радиолюминесценции, вызванной α-частицами полония-210, для анализа руд и минералов 1165

ГЕОЛОГИЯ

А. П. Блудоров, Л. С. Тузова, А. В. Шишкин и **Г. Н. Шубаков.** Угленосность нижнего карбона южной Удмуртии 1168
С. П. Вартанов и **В. А. Корнев.** Новые данные о геологическом строении Северного Каспия (по результатам морских сейсмических исследований) 1172
В. Н. Векшина. Зона с Ebria antiqua Schulz нижнего олигоцена Западно-Сибирской низменности 1176
А. Г. Вологдин. Археоциатовые тафоценозы кембрия бассейна р. Олдынды на Байкальском нагорье 1180
И. Т. Журавлева и **Л. Н. Репина.** О сопоставлении нижнекембрийских горизонтов Саяно-Алтайской области и Сибирской платформы 1183
В. Ф. Краев. Инженерно-геологические свойства юрских глинистых пород района Каневских гляцио-дислокаций в связи с условиями их формирования. 1186
Ф. В. Киприянова. К вопросу о палеогеографии эоцена Южного Зауралья. 1189
Л. А. Невесская и **Е. Н. Невесский.** О составе фауны и особенностях развития Азово-Черноморского бассейна в позднечетвертичное время 1193
Б. П. Стерлин. О возрасте верхней части разреза юры Днепровско-Донецкой впадины и северо-западных окраин Донецкого складчатого сооружения 1197

ПЕТРОГРАФИЯ

М. Г. Бергер. О нефелиновых породах Кия-Шалтырского, Горячегорского и Кургусульского интрузивов (северо-восточная часть Кузнецкого Алатау) 1201

ГЕОХИМИЯ

К. К. Вотинцев и **А. И. Мещерякова.** Химический состав льда озера Байкал 1205
Е. С. Тихомирова. К геохимии сланценосных отложений Прибалтийского бассейна 1209

ГЕНЕТИКА

С. А. Богатырева, М. П. Знаменская, Х. Ф. Кушнер, И. Г. Моисеева и **Е. В. Толоконникова.** Опыт введения чужеродной ДНК курам 1213

БИОФИЗИКА

М. В. Волькенштейн и **А. М. Ельяшевич.** К теории мутаций 1216
Э. Я. Граевский и **М. М. Константинова.** О механизме противолучевого защитного действия дитиолов 1219
Е. К. Пуцейко и **А. Н. Теренин.** Фотоэлектрическая чувствительность кристаллического хлорофилла и пигментов зеленого листа 1223

БИОХИМИЯ

А. А. Красновский, М. И. Быстрова и **А. Д. Сорокина.** Фракционирование различных пигментных форм в гомогенатах этиолированных и освещенных листьев 1227
Е. И. Кузнец, В. С. Шашков, Л. С. Тер-Вартанян, М. Н. Преображенская, Н. Н. Суворов, Т. П. Сычева и **М. Н. Щукина.** О различии действия некоторых ингибиторов моноаминоксидазы in vitro и in vivo 1231
А. В. Мельник и **В. В. Арасимович.** Ферментативное получение галактуроновой кислоты 1235
В. М. Степанов, Е. Д. Левин и **В. Н. Орехович.** Исследование пепсина методом электрофореза на бумаге 1238

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Д. А. Комиссаров. Влияние гибберелловой кислоты на древесные растения 1241
А. П. Петров. О фазности экзоосмоза воды из живых тканей листа 1245

ЭМБРИОЛОГИЯ *Стр.*

А. А. Нейфах. Радиационное исследование морфогенетических функций ядер в раннем развитии бесхвостых амфибий 1248
Е. Ф. Поликарпова и М. В. Невзгодина. Особенности развития яичников новорожденных ярок романовской породы 1252

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

Tsuyoshi Andô. Certain classes of convex functions 1007
Iu. M. Berezanskii. A generalization of Bochner's multidimensional theorem 1011
B. R. Vainberg. The asymptotic behaviour of Green's function for Sobolev — Halpern's equations 1015
A. V. Kibenko. On the theory of ordinary differential equations in Banach spaces 1019
A. Iu. Levin. Differential properties of Green's function in a many-point boundary value problem 1022
G. A. Meshcheriakov. New extremum problems 1026
A. M. Molchanov. Subdivision of motions and asymptotic methods in the theory of non-linear oscillations 1030
E. S. Sabinina. Cauchy problem for an equation describing unsteady gas flow through a porous medium and involving many space variables 1034
V. J. Stetsenko. K-regular cones 1038

CYBERNETICS AND THE REGULATION THEORY

O. B. Lupanov. Realization of logic algebra functions by formulas of bounded depth in the basis &, $\vee$, $^-$ 1041
V. L. Murskii. Equivalent transformations of contacts-and-rectifiers circuits . 1043

FLUID MECHANICS

V. I. Il'ichev. Occurrence of cavities in turbulent boundary layers and wake currents 1047
N. I. Pol'skii, I. T. Shvetz. Automodel solutions to equations of laminar boundary layer in magnetic hydrodynamics 1051

ASTRONOMY

G. A. Gurzadian. The possibility of observing gaseous nebulae in Lyman alpha line 1055

PHYSICS

L. M. Barkov, D. M. Samoilovich. Development of nuclear emulsions 1059

TECHNICAL PHYSICS

A. M. Tiutikov. Influence of mechanical stresses upon secondary electron emission from beryllium oxide 1063

GEOPHYSICS

V. G. Istomin. Magnesium and calcium ions in the upper atmosphere of the Earth 1066
A. I. Khrebtov. Internal heat of oil-and gas areas 1069

CHEMISTRY

I. P. Alimarin, O. M. Petrukhin, Tsze-lun-sian. Separation of niobium and tantalum by the extraction of niobium N-benzoylphenylhydroxylaminate . . . 1073
Iu. V. Baskov, V. V. Perekalin. The production and chemistry of nitroallyl . . 1075
I. P. Gol'dstein, E. N. Gurianova, E. D. Delinskaia, K. A. Kocheshkov. The dipole moments of organo-tin chlorides and their complex-forming ability 1079
M. B. Gorovits, N. K. Abubakirov. A new synthesis of 19-nor-11-desoxycorticosterone acetate 2801
V. M. Griaznov, V. I. Shimulis, V. D. Iagodovskii. The dependence of the catalytic properties of metals on how near is their surface to equilibrium 1086
B. E. Zaitsev, Iu. N. Sheinker, Iu. D. Koreshkov. The infrared spectra and structure of some no benzoid aromatic compounds 1090
V. I. Mikheeva, V. B. Breitsis. Solubility isotherms for 0° C in the $NaBH_4$—$NaCl$ — H_2O and $NaBH_4$— $NaBr$ — H_2O systems 1093

Pages

A. N. Nesmeianov, N. S. Kochetkova, R. B. Materikova. Acetyl derivatives of pentaethanodiferrocene 1096
G. I. Nikishin, G. V. Somov, A. D. Petrov. Synthesis of 1,14-tetradecanedicarboxylic and 1,15-pentadecanedicarboxylic acids 1099
A. V. Nikolaev, M. P. Mikhailova. A method of determining the composition of an extracted complex 1102
A. N. Sevchenko, I. P. Ziat'kov. Infrared spectra of unsymmetric diacyl peroxides 1104
L. Kh. Freidlin, V. Z. Sharf. An investigation of the stepped dehydration of glycols on a tricalcium phosphate catalyst 1108
S. I. Khromov, E. A. Shokova, Kh. E. Sterin, B. A. Kazanskii. Contact transformations of cyclooctane in the presence of a nickel catalyst 1112
Z. A. Shabrova, T. Riabova, M. A. Prokofiev. The synthesis of nucleotide coenzymes and related compounds. 1116
N. I. Shuikin, E. Kovach, I. F. Bel'skii, M. Bartok. Catalytic hydrogenation of organic oxides in a flow system at a high hydrogen pressure 1120

PHYSICAL CHEMISTRY

V. A. Afanasiev, V. A. Ponomarenko, N. A. Zadorozhnyi. Adsorptive capacity and catalytic activity of platinized charcoal towards the addition of certain silicon hydrides to unsaturated compounds 1123
A. A. Berlin, L. I. Boguslavskii, R. Kh. Burstein, N. G. Matveeva, A. I. Sherle, N. A. Shurmovskaia. Some electrophysical properties of polymeric complexes formed by tetracyanetylene with metals 1127
E. A. Blumberg, A. D. Malievskii, N. M. Emanuel'. The critical phenomena observed on the liquid-phase oxidation of butane in benzene 1130
A. V. Bondarenko, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov. Thermal dehydration of silica and certain properties of its surface 1133
R. M. Voitenko, E. M. Raskina. Certain properties of semiconducting polymeres 1137
P. A. Demchenko, A. V. Dumanskii. Desolubilization of hydrocarbons from dissolved naphthenic acid soaps and potassium laurinate solutions 1139
R. M. Zeidel'. Stability of detonation waves in gas mixtures 1142
V. I. Kravtsov, A. F. Ermolova. Stationary potentials of zinc and amalgamated zinc in sulphate solutions containing variable quantities of zinc ions and hydrogen ions. 1146
A. I. Rozlovskii. Refinement of the solution to the equation of heat conduction in a flame 1150
J. I. Turian, A. I. Tsinman. Oxygen overvoltage on a nickel anode as influenced by the concentration and nature of the alkali 1154
A. N. Frumkin, O. A. Petrii, N. V. Nikolaeva-Fedorovich. Current — time curves in the reduction of anions on a drop catalyst 1158
M. I. Shakhparonov. Rayleigh light scattering and the oriented arrangement of molecules 1162

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. N. Plaksin, M. A. Beliakov, L. P. Starchik. The use of polonium-210 α-particle induced radioluminescence in the analysis of ores and minerals . . . 1165

GEOLOGY

A. P. Bludorov, L. S. Tuzova, A. V. Shishkin, G. N. Shubakov. The coal-bearing capacity of the lower carboniferous of South Udmurtia 1168
S. P. Vartanov, V. A. Kornev. Recent data on the geological structure of the Northern Caspian (according to the results of marine seismological research) 1172
V. N. Vekshina. A zone containing Ebria antiqua Schulz of the Lower Oligocene of the West-Siberian lowland 1176
A. G. Vologdin. The taphocoenoses of Archaeocyatha in the Cambrian of the Oldynda bassin on the Baical upland 1180
I. T. Zhuravleva, L. N. Repina. On the comparison of Lower Cambrian horizons of the Sayany-Altai region and the Siberian platform 1183
V. F. Kraev. The geologic-engineering properties of Jurassic rocks in the region of the Kanev glaciodislocations, in connexion with their formation conditions 1186
F. V. Kiprianova. A contribution to the problem of the paleogeography of the Eogene series of the South Transurals 1189
L. A. Nevesskaia, E. N. Nevesskii. On the composition of the fauna and on the peculiarities of the development of the Azov and Black Sea basin during the Late Quaternary time 1193
B. P. Sterlin. On the age of the upper part of the section of the Jurasic Dnieper-Donetz depression and of the north-western Borderland of the Donetz folded formation 1197

PETROGRAPHY Page

M. G. Berger. On the nepheline rocks of the Kia-Shaltyr, Goriachegorsk and Kurgusul intrusives (north-western part of the Kuznetsk Alatau). 1201

GEOCHEMISTRY

K. K. Votintsev, A. I. Meshcheriakova. The chemical composition of the ice in lake Baikal. 1205
E. S. Tikhomirova. A contribution to the geochemistry of schist-bearing deposits of the Baltic Basin 1209

GENETICS

S. A. Bogatyreva, M. P. Znamenskaia, Kh. F. Kushner, I. G. Moiseeva, E. V. Tolokonnikova. A tentative of transducing heterogeneous DNA to chicks 1213

BIOPHYSICS

M. V. Vol'kenstein, A. M. Eliashevich. A contribution to the mutation theory 1216
E. J. Graevskii, M. M. Konstantinova. On the mode of the radio-protective action of dithiole 1217
E. K. Putseiko, A. N. Terenin. The photoelectric sensitivity of crystalline chlorophyll and green leaf pigments 1223

BIOCHEMISTRY

A. A. Krasnovskii, M. I. Bystrova, A. D. Sorokina. Fractionning of various forms of pigments in homogenates of etiolated or illuminated leaves . . . 1227
E. I. Kuznets, V. S. Shashkov, L. S. Ter-Vartanian, M. N. Preobrazhenskaia, N. N. Suvorov, T. P. Sycheva, M. N. Shchukina. On the difference in the effect of certain inhibitors of monoaminoxidase in vitro and in vivo . . . 1233
A. V. Mel'nik, V. V. Arasimovich. Enzymatic production of galacturonic acid 1237
V. M. Stepanov, E. D. Levin, V. N. Orekhovich. Pepsin investigated by the method of paper electrophoresis 1239

PLANT PHYSIOLOGY

D. A. Komissarov. The effect produced by gibberellinic acid upon arboreal plants 1243
A. P. Petrov. On the phasic mode of occurrence of water exosmosis from live leaf tissues 1247

EMBRYOLOGY

A. A. Neufach. Morphogenetic functions of nuclei, investigated with the aid of the radio-method at an early development stage of Anura 1249
E. F. Polikarpova, M. V. Nevzgodina. Peculiar features observed in the development of ovaries in new-born ewe lambs of the Romanov breed 1253

Т-00070. Подписано к печати 9/II 1961 г. Тираж 5100 экз. Заказ 127
Формат бумаги $70\times108^{1}/_{16}$. Бум. л. 8. Печ. л. 21,92 + 5 вклеек. Уч.-изд. л. 23

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

Ц. АНДО (TSUYOSHI ANDÔ)

О НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ ВЫПУКЛЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 X 1960)

В первой части монографии М. А. Красносельского и Я. Б. Рутицкого ([1]) в связи с теорией пространств Орлича рассматриваются классы выпуклых N-функций, удовлетворяющих так называемым Δ_2-, Δ'-, Δ_3-, Δ^2- и Δ_Φ-условиям (определения этих понятий даны ниже). В ([1]) установлены различные признаки принадлежности N-функции $M(u)$ одному из этих классов. В настоящей работе устанавливаются необходимые и достаточные условия принадлежности N-функции рассматриваемым классам, формулируемые в терминах свойств дополнительной функции.

Приведем предварительно некоторые общие факты теории N-функций (см. ([1])).

Пусть $p(t)$ $(0 \leqslant t < \infty)$ — неубывающая, непрерывная справа функция, удовлетворяющая условиям: $p(+0) = 0$, $p(t) > 0$ при $t > 0$ и $p(\infty) = \infty$. Выпуклую функцию

$$M(u) = \int_0^{|u|} p(t)\, dt$$

называют N-функцией. Эта функция обладает следующими свойствами: она четна, положительна при $u \neq 0$, $M(u)/u$ строго возрастает при $u > 0$ и

$$^1/_2 up(^1/_2 u) \leqslant M(u) \leqslant up(u). \tag{1}$$

Положим $q(s) = \sup_{p(t) \leqslant s} t$. Эта функция обладает теми же свойствами, что и функция $p(t)$. Выпуклая функция

$$N(v) = \int_0^{|v|} q(s)\, ds$$

называется N-функцией, дополнительной к $M(u)$.

Если функция $p(t)$ строго возрастает и непрерывна, то

$$p[q(v)] = v, \quad q[p(u)] = u. \tag{2}$$

Две N-функции $M_1(u)$ и $M_2(u)$ называются эквивалентными (такое понятие эквивалентности введено в ([1])), если для больших значений u выполняются неравенства

$$M_1(k_1 u) \leqslant M_2(u) \leqslant M_1(k_2 u), \tag{3}$$

где k_1, k_2 — положительные числа.

В ([1]) доказано, что функция

$$M_1(u) = \int_0^{|u|} \frac{M(t)}{t}\, dt \tag{4}$$

является N-функцией, эквивалентной $M(u)$.

Теорема. *Для того чтобы N-функция $M(u)$ удовлетворяла одному из условий (условия Δ) первого столбца, необходимо и достаточно, чтобы дополнительная N-функция $N(v)$ удовлетворяла соответствующему условию (условие ∇) второго столбца:*

при больших u, v		*при больших u, v*	
(Δ_2):	$M(2u) \leqslant kM(u)$	(∇_2):	$2kN(u) \leqslant N(ku)$
(Δ'):	$M(uv) \leqslant kM(u)\,M(v)$	(∇'):	$N(u)\,N(v) \leqslant N(kuv)$
(Δ_3):	$uM(u) \leqslant M(ku)$	(∇_3):	$uN[N(u)] \leqslant kN^2(u)$
(Δ^2):	$M^2(u) \leqslant M(ku)$	(∇^2):	$N(u^2) \leqslant kuN(u)$
(Δ_Φ):	$\Phi[M(u)] \leqslant M(ku)$	(∇_Φ):	$\dfrac{N^{-1}(u)}{u} \leqslant \dfrac{kN^{-1}[\Phi(u)]}{\Phi(u)}$
(Δ^*_Φ):	$\Phi\left[\dfrac{M(u)}{u}\right] \leqslant \dfrac{M(ku)}{u}$	(∇^*_Φ):	$N[\Phi(u)] \leqslant k\,\dfrac{\Phi(u)\,N(u)}{u}$

В последних двух строках через $\Phi(u)$ обозначена некоторая N-функция.

Утверждения теоремы для случая Δ_2- и Δ^2-условий доказаны в ([1]). Рассмотрим остальные случаи. Отметим прежде всего, что в каждом классе эквивалентных N-функций имеется функция со строго возрастающей непрерывной производной (например, N-функция (4)). Поэтому без ограничения общности можно считать, что рассматриваемые ниже производные $p(u)$ и $q(u)$ непрерывны и строго возрастают.

Лемма 1. *Для того чтобы N-функция $M(u)$ удовлетворяла Δ'-условию, необходимо и достаточно, чтобы ее производная $p(u)$ удовлетворяла аналогичному условию: при некотором k' и $u_0 > 0$*

$$p(uv) \leqslant k'p(u)\,p(v) \quad (u, v \geqslant u_0). \tag{5}$$

Доказательство. Пусть

$$M(uv) \leqslant kM(u)\,M(v) \quad (u, v \geqslant u_1). \tag{Δ'}$$

Тогда, в силу (1) и того, что $M(u)$ удовлетворяет Δ_2-условию,

$$p(uv) \leqslant \frac{M(2uv)}{uv} \leqslant k_1 \frac{M(uv)}{uv} \quad (u, v \geqslant u_2).$$

В силу (Δ') и (1)

$$p(uv) \leqslant kk_1 \frac{M(u)\,M(v)}{uv} \leqslant kk_1 p(u)\,p(v) \quad (u, v \geqslant \max\{u_1, u_2\}).$$

Необходимость условия леммы доказана. Достаточность доказывается аналогично. Лемма доказана.

Из (2) вытекает, что $p(u)$ удовлетворяет (5) тогда и только тогда, когда обратная функция $q(v)$ удовлетворяет условию

$$q(u)\,q(v) \leqslant q(k'uv) \quad (u, v \geqslant v_0 = p(u_0)). \tag{6}$$

Так же как лемма 1 доказывается:

Лемма 2. *Для того чтобы $N(v)$ удовлетворяла ∇'-условию, необходимо и достаточно, чтобы ее производная $p(v)$ удовлетворяла условию* (6).

Объединяя леммы 1 и 2, получаем утверждение теоремы для случая Δ'-условия. Эта часть теоремы была доказана в [1] при дополнительном предположении, что N-функция $N(v)$ удовлетворяет Δ_3-условию.

Докажем утверждение теоремы для случая Δ_Φ-условия. Пусть при $u \geqslant u_0$

$$\Phi[M(u)] \leqslant M(ku). \qquad (\Delta_\Phi)$$

Пусть $\varphi(u)$ — производная $\Phi(u)$. Тогда, в силу (1),

$$p(u)\varphi[up(u)] \leqslant \frac{M(2u)}{u}\varphi[M(2u)] \leqslant \frac{\Phi[M(4u)]}{u} \leqslant \frac{M(4ku)}{u} \leqslant 4kp(4ku).$$

Полагая $k' = 4k$ и $v = p(u)$, получим в силу (2)

$$v\varphi[vq(v)] \leqslant k'p[k'q(v)] \quad (v \geqslant v_0 = p(u_0)). \qquad (7)$$

Функция $M(u)$, удовлетворяющая Δ_Φ-условию, очевидным образом удовлетворяет и ∇_2-условию. Поэтому ее производная, как легко показать, удовлетворяет при больших u неравенству

$$2p(u) \leqslant p(k''u). \qquad (8)$$

Из (7) и (8) вытекает, что для некоторых k_1 и v_1

$$v\varphi[vq(v)] \leqslant p[k_1 q(v)] \quad (v \geqslant v_1),$$

т. е.

$$q\{v\varphi[vq(v)]\} \leqslant k_1 q(v).$$

В силу (1)

$$q\left\{\frac{\Phi[N(v)]}{q(v)}\right\} \leqslant k_1 q(v).$$

Следовательно,

$$N\left\{\frac{\Phi[N(v)]}{q(v)}\right\} \leqslant k_1\Phi[N(v)],$$

так что

$$N\left\{\frac{v\Phi[N(v)]}{N(v)}\right\} \leqslant k_1\Phi[N(v)] \quad (v \geqslant v_1).$$

Полагая $u = N(v)$, получим

$$N\left[\frac{N^{-1}(u)\,\Phi(u)}{u}\right] \leqslant k_1\Phi(u) \quad (u \geqslant u_1 = N(v_1)),$$

откуда и вытекает (∇_Φ).

Аналогично доказывается, что из (∇_Φ) вытекает (Δ_Φ), и доказываются другие утверждения теоремы.

В [1] был поставлен вопрос о том, существует ли в каждом классе эквивалентных N-функций, удовлетворяющих Δ'-условию, такая функция, которая удовлетворяет этому условию при всех u и v. На этот вопрос дается отрицательный ответ. Пусть

$$M(u) = (1+u)\ln(1+u) - u \quad (u \geqslant 0).$$

Известно, что $M(u)$ удовлетворяет Δ'-условию. Предположим, что существует такая эквивалентная ей N-функция $\Phi(u)$, что

$$\Phi(uv) \leqslant k\Phi(u)\Phi(v) \quad (u, v \geqslant 0). \qquad (9)$$

В силу эквивалентности $\Phi(u)$ и $M(u)$ существуют такие k_1, k_2 и $u_0 > 0$, что

$$M(k_1 u) \leqslant \Phi(u) \leqslant M(k_2 u) \quad (u \geqslant u_0).$$

Для любого фиксированного $u>0$ и $v\geqslant\max\left\{u_0, \frac{u_0}{u}\right\}$

$$\Phi(uv)\geqslant M(k_1uv)=(1+k_1uv)\ln(1+k_1uv)-k_1uv,$$

$$\Phi(v)\leqslant M(k_2v)=(1+k_2v)\ln(1+k_2v)-k_2v.$$

Поэтому

$$\frac{\Phi(uv)}{\Phi(v)}\geqslant\frac{(1+k_1uv)\ln(1+k_1uv)-k_1uv}{(1+k_2v)\ln(1+k_2v)-k_2v},$$

откуда вытекает, что

$$\varliminf_{v\to\infty}\frac{\Phi(uv)}{\Phi(v)}\geqslant\frac{k_1}{k_2}u\quad(u>0).$$

С другой стороны,

$$\varlimsup_{v\to\infty}\frac{\Phi(uv)}{\Phi(v)}\leqslant\varlimsup_{v\to\infty}\frac{k\Phi(u)\Phi(v)}{\Phi(v)}=k\Phi(u).$$

Таким образом,

$$\Phi(u)\geqslant\frac{k_1}{kk_2}u$$

для всех $u>0$, что противоречит свойствам N-функции $\Phi(u)$ (из (1) вытекает, что $\lim\limits_{u\to0}\frac{\Phi(u)}{u}=0$).

В [1] доказано, что N-функции $N(v)$, дополнительные к N-функциям $M(u)$, удовлетворяющим Δ_3-(соответственно Δ^2-) условию, удовлетворяют Δ_2-(соответственно Δ'-) условию. Эти утверждения очевидным образом вытекают из доказанной выше теоремы.

Приведем пример функции $M(u)$, удовлетворяющей Δ_3-условию, но не удовлетворяющей ∇'-условию.

Пусть

$$p(t)=\begin{cases}t & \text{при } 0\leqslant t\leqslant 2,\\ (nt)^{2^{(n+1)^3}} & \text{при } 2^{2^n}\leqslant t<2^{2^{n+1}}.\end{cases}$$

N-функция

$$M(u)=\int_0^{|u|}p(t)\,dt$$

обладает указанными свойствами.

Университет Хоккайдо
Саппоро, Япония

Поступило
30 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, Я. Б. Рутицкий, Выпуклые функции и пространства Орлича, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

Ю. М. БЕРЕЗАНСКИЙ

ОДНО ОБОБЩЕНИЕ МНОГОМЕРНОЙ ТЕОРЕМЫ БОХНЕРА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 IX 1960)

В этой заметке обобщается n-мерная теорема Бохнера о положительно определенных (п.о.) функциях на случай, когда роль $e^{i\lambda_j x_j}$ играют собственные функции дифференциальных (и более общих) операторов. При $n = 1$ обобщение получено М. Г. Крейном ([1]) и автором ([2]) (в случае обобщенных ядер — Морэном ([3])); при $n>1$ возникают существенные трудности, связанные с необходимостью расширения эрмитовых коммутирующих операторов до самосопряженных коммутирующих. Рассмотрения этой статьи отвечают случаю, когда уже замыкания операторов самосопряжены; они основываются на теории разложения по обобщенным собственным векторам (литературу см. ([4])). Заметка связана с работой А. Г. Костюченко и Б. С. Митягина ([5]), в которой получены близкие результаты для ядер, порождающих коммутативное кольцо. У нас связь с кольцами не предполагается, благодаря чему существенно расширяется класс дифференциальных операторов (например, появляются операторы выше второго порядка) *.

1°. Пусть H_0 — полное гильбертово пространство со скалярным произведением $(f, g)_0$; H_+ — линейное множество из H_0, плотное в нем и само являющееся полным гильбертовым пространством относительно другого скалярного произведения $(u, v)_+$, такого что $\|u\|_0 \leqslant \|u\|_+$ $(u \in H_+)$. Билинейная форма $B(f, u) = (f, u)_0$ непрерывна по $f \in H_0$ и $u \in H_+$, поэтому, она может быть записана в виде $(f, u)_0 = (If, u)_+$, где I — операторе непрерывно действующий из H_0 в H_+. Введем в H_0 новое скалярно-произведение $(f, g)_- = (If, g)_0$ и проведем пополнение, получим гильбертово пространство H_-. Итак,

$$H_- \supseteq H_0 \supseteq H_+, \tag{1}$$

причем каждое пространство этой цепочки плотно в левее его стоящем и $\|u\|_- \leqslant \|u\|_0 \leqslant \|u\|_+$.

Нетрудно показать, что определена билинейная форма $(\alpha, u)_0$ $(\alpha \in H_-, u \in H_+)$, переходящая в скалярное произведение в H_0, если $\alpha \in H_0$. Всякий линейный непрерывный функционал $l(u)$ над H_+ может быть записан в виде $l(u) = (\alpha, u)_0$, где α — некоторый элемент из H_-. Таким образом, H_- можно интерпретировать как пространство линейных функционалов над H_+ (ясно, что оно изометрично H_+). Элементы пространств H_+, H_0 и H_- — пространств с положительной, нулевой и отрицательной нормами — мы будем обозначать соответственно $u, v, \ldots$; $f, g, \ldots$ и $\alpha, \beta, \ldots$ Пространство H_- можно рассматривать как пространство «обобщенных векторов» над основным пространством H_+ «гладких векторов».

Пусть пространство H_{++} находится по отношению к H_+ в таком же положении, как H_+ по отношению к H_0. Тогда по H_{++} и H_0 можно построить отрицательное пространство H_{--}. Легко видеть, что $H_{--} \supseteq H_- \supseteq H_0 \supseteq H_+ \supseteq H_{++}$ с такими же соотношениями плотности и неравенствами, как в (1). Пространство H_+ называем ядерным по отношению к H_0, если I, рассматриваемый как оператор в H_0, имеет конечный след.

* Основные построения статьи доложены автором на семинаре в Институте математики АН СССР летом 1959 г. (см. также ([4])). Новым является теорема 3, вместо которой раньше использовался более грубый результат, приводивший к более жестким чем (6) оценкам.

2^0. Тензорно перемножим пространства цепочки (1) сами на себя, получим цепочку $H_-\times H_-\supseteq H_0\times H_0\supseteq H_+\times H_+$. Можно показать, что пространство $H_-\times H_-$ будет отрицательным по отношению к нулевому пространству $H_0\times H_0$ и положительному $H_+\times H_+$. Элементы пространств $H_+\times H_+$, $H_0\times H_0$ и $H_-\times H_-$ по аналогии со случаем пространств функций назовем соответственно гладкими, обычными и обобщенными ядрами.

Во всем дальнейшем будем предполагать, что в пространстве H_0 введена инволюция $f\to\bar{f}$, являющаяся инволюцией и для H_+. Теперь понятия эрмитового и п. о. ядер вводятся следующим образом: каждому обобщенному ядру K отвечает билинейная форма $B_K(u, v)=(K, v\bar{u})_{H_0\times H_0}$ (индекс $H_0\times H_0$ в дальнейшем опускаем), где $u, v\in H_+$, а $v\,\bar{u}$ — тензорное произведение вектора v на $\bar{u}$. Ядро K называется эрмитовым (п. о.), если форма B_K эрмитова (п. о.). Наша основная задача — представление п. о. ядра в виде линейной комбинации элементарных п. о. ядер.

Пусть в H_0 определена система операторов $A^1, \ldots, A^p$ с областью определения $\mathfrak{D}$, плотной в H_0. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь сепарабельные положительные пространства и такие, которые содержат $\mathfrak{D}$ как свою плотную часть и содержат все $A^j(\mathfrak{D})$ ($j=1, \ldots, p$). Обобщенные п. о. ядра $\varphi_\lambda\in H_-\times H_-$, $\|\varphi_\lambda\|_{H_-\times H_-}\leqslant 1$ ($\lambda=(\lambda_1, \ldots, \lambda_p)$ — параметр) будем называть элементарными по отношению к системе операторов $A^1, \ldots, A^p$, если $(\varphi_\lambda, (A^j-\lambda_j E)u\cdot\bar{v})=0$, $(\varphi_\lambda, v\cdot\overline{(A^j-\lambda_j E)u})=0$ ($j=1, \ldots, p$) для всех $u\in\mathfrak{D}$ и $v\in H_+$ (из эрмитовости п. о. ядра следует, что одно из этих равенств влечет второе). На основании результатов статьи ([4]) получена

Теорема 1. *Пусть $K\in H_-\times H_-$ — обобщенное п. о. ядро; обозначим H_K пополнение H_+ относительно скалярного произведения $\langle u, v\rangle=(K, v\bar{u})$ ($u, v\in H_+$). Предположим сперва, что $p=1$. Если оператор A^1 эрмитов в H_K: $\langle A^1u, v\rangle=\langle u, A^1v\rangle$ ($u, v\in\mathfrak{D}$), то всегда справедливо представление*

$$K=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_\lambda\,d\rho(\lambda), \tag{2}$$

где $\varphi_\lambda\in H_{--}\times H_{--}$ — некоторое семейство элементарных п. о. ядер относительно A^1, а $d\rho(\lambda)$ — неотрицательная конечная мера на оси; интеграл понимается в слабом смысле относительно $H_{--}\times H_{--}$. Здесь $H_{++}\supset H_+$ — любое положительное пространство, подобранное таким образом, чтобы оно было ядерным по отношению к H_+. Наоборот, если для ядра $K\in H_-\times H_-$ справедливо представление (2) с некоторым семейством элементарных ядер $\varphi_\lambda\in H_{--}\times H_{--}$, то A^1 эрмитов в H_K. В представлении (2) выражение $\varphi_\lambda\,d\rho(\lambda)$ определяется однозначно тогда и только тогда, когда замыкание оператора A^1 максимально в H_K.

Пусть теперь $p>1$. Если замыкания операторов $A^1, \ldots, A^p$ самосопряжены в H_K и их разложения единицы $E^1(\Delta_1), \ldots, E^p(\Delta_p)$ при любых интервалах $\Delta_1, \ldots, \Delta_p$ коммутируют, то справедливо представление (2) с мерой $d\rho(\lambda)$ в p-мерном пространстве и семейством элементарных относительно $A^1, \ldots, A^p$ ядер. Выбор H_{++} такой же, как и выше; в представлении (2) выражение $\varphi_\lambda\,d\rho(\lambda)$ определяется однозначно. Наоборот, если для ядра $K\in H_-\times H_-$ справедливо представление (2) с некоторым семейством элементарных ядер $\varphi_\lambda\in H_{--}\times H_{--}$, причем $\varphi_\lambda d\rho(\lambda)$ определяется однозначно, то замыкания операторов $A^1, \ldots, A^p$ самосопряжены в H_K и их разложения единицы коммутируют.

3^0. Применим эту теорему к дифференциальным операторам A^j. Случай $p=1$ достаточно изучен ([1, 2]); всюду в дальнейшем мы предполагаем $p>1$.

Пусть G — конечная или бесконечная область n-мерного пространства; $H_0 = L_2(G)$, инволюция — обычный переход к комплексной черте; $\mathfrak{D}$ содержит совокупность $C_0^\infty(G)$ финитных относительно G бесконечно дифференцируемых функций и $A^j u = \mathcal{L}^j[u]$ $(u \in C_0^\infty(G))$, где $\mathcal{L}^j$ — линейные дифференциальные выражения с бесконечно дифференцируемыми коэффициентами $(j = 1, \ldots, p)$. Тогда определение элементарного п. о. ядра показывает, что φ_λ по каждому из переменных является обобщенным решением однородного линейного дифференциального уравнения, и поэтому в случае, например, эллиптичности выражений $\mathcal{L}^j$ (или когда они в обычных производных) является внутри G обычным ядром $\varphi_\lambda(x, y)$ $(x, y \in G)$, удовлетворяющим уравнениям $\mathcal{L}^j_x \varphi_\lambda = \lambda_j \varphi_\lambda, \overline{\mathcal{L}^j_y} \varphi_\lambda = \lambda_j \varphi_\lambda$ $(j = 1, \ldots, p)$. Если $\mathcal{L}^j$ — выражения в частных производных, то эти равенства еще не дают возможности выразить φ_λ через стандартную систему функций, зависящих только от $\mathcal{L}^j$ и не зависящих от K (см. [2]). Однако в одном важном случае это можно сделать:

Теорема 2. *Пусть $G = G_1 \times \ldots \times G_n$, где G_j — конечный или бесконечный интервал изменения переменной x_j; $\mathcal{L}^j$ — обыкновенное дифференциальное выражение по переменной x_j порядка r_j; $\chi^j_1(x_j, \mu), \ldots, \chi^j_{r_j}(x_j, \mu)$ — фиксированная фундаментальная система решений $\mathcal{L}^j[u] = \mu u$. Положим $X_{\mathbf{j}}(x, \lambda) = \chi^1_{j_1}(x_1, \lambda_1) \ldots \chi^n_{j_n}(x_n, \lambda_n)$ $(x = (x_1, \ldots, x_n),\ \lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_n))$. Здесь $\mathbf{j} = (j_1, \ldots, j_n)$ — сборный индекс, меняющийся по множеству N точек с координатами $j_l = 1, \ldots, r_l$ $(l = 1, \ldots, n)$.*

Пусть $K \in H_- \times H_-$ — обобщенное п. о. ядро; если замыкания соответствующих $\mathcal{L}^j$ операторов $A^1, \ldots, A^n$ самосопряжены в H_K и их разложения единицы коммутируют, то справедливо представление

$$K = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{j},\, \mathbf{k} \in N} X_{\mathbf{j}}(x, \lambda) \overline{X_{\mathbf{k}}(y, \lambda)}\, d\rho_{\mathbf{jk}}(\lambda), \tag{3}$$

где матрица $\|d\rho_{\mathbf{jk}}(\lambda)\|_{\mathbf{j},\, \mathbf{k} \in N}$ п. о. в том смысле, что

$$\sum_{\mathbf{j},\, \mathbf{k} \in N} \rho_{\mathbf{jk}}(\Delta)\, \xi_{\mathbf{j}} \bar{\xi}_{\mathbf{k}} \geqslant 0 \quad (\rho_{\mathbf{jk}}(\Delta) = \rho_{\mathbf{jk}}(\lambda'') - \rho_{\mathbf{jk}}(\lambda'),\ \Delta = [\lambda', \lambda'')) \tag{4}$$

для любых Δ и набора чисел $\xi_{\mathbf{j}}$. Интеграл в (3) *сходится в смысле слабой сходимости в $H_{--} \times H_{--}$; H_{++} подбирается так же, как и в теореме* 1.

4°. Основной трудностью, которая возникает при применении теорем 1 и 2, является проверка самосопряженности операторов A^j и коммутируемости их разложений единицы. Сейчас мы сформулируем (в общем виде) относящиеся сюда результаты. Пусть при каждом $j = 1, \ldots, n$ дана цепочка $H^j_- \supseteq H^j_0 \supseteq H^j_+$ типа (1); предположим, что рассматриваемые ранее пространства H_+ и H_0 имеют соответственно вид $H^1_+ \times \ldots \times H^n_+$ и $H^1_0 \times \ldots \times H^n_0$; тогда $H_- = H^1_- \times \ldots \times H^n_-$. Пусть B^j — оператор в H^j_+ с плотной в H^j_+ областью определения $\mathfrak{D}(B^j)$; введем оператор $A = E \times \ldots \times E \times B^j \times E \times \ldots \times E$ (B^j стоит на j-м месте) в H_+ с областью определения $\mathfrak{D}(A^j) = H^1_+ \times \ldots \times H^{j-1}_+ \times \mathfrak{D}(B^j) \times H^{j+1}_+ \times \ldots \times H^n_+$, плотной в H_+, а значит и в H_0. Всюду дальше мы предполагаем, что A^j эрмитов в H_K.

Теорема 3. *Пусть при каждом j для обоих уравнений $du_t/dt \pm i B^{j*} u_t = 0$ $(0 \leqslant t < \infty)$, рассматриваемых в гильбертовом пространстве H^j_+, справедлива единственность слабых решений. Тогда замыкания операторов A^j самосопряжены в H_K и их разложения единицы коммутируют.*

5°. Указанная в пункте 4° схема может быть реализована для обыкновенных дифференциальных операторов B^j на всей оси с постоянными коэффициентами, действующих при различных j по различным переменным; доказательство единственности решений в этом случае проводится

на основании методики, развитой в ([6]). Применяя затем теорему 2, получаем интегральные представления п.о. ядер. Приведем основной результат, для простоты формулировки ограничиваясь случаем обычных п.о. ядер.

Теорема 4. *Пусть в n-мерном пространстве E_n определено непрерывное п.о. ядро $K(x,\ y)$ $(x,\ y \in E_n)$, удовлетворяющее в смысле обобщенных функций соотношениям*

$$\mathcal{L}^j_{x_j}[K(x,\ y)] = \overline{\mathcal{L}^j_{y_j}}[K(x,\ y)] \quad (j = 1,\ \ldots,\ n), \tag{5}$$

где $\mathcal{L}^1,\ \ldots,\ \mathcal{L}^n$ — дифференциальные выражения с постоянными коэффициентами по переменным соответственно $x_1,\ \ldots,\ x_n$ и с порядками $r_1,\ \ldots,\ r_n$. Если при некотором $\varepsilon > 0$ выполняется оценка *

$$|K(x_1,\ \ldots,\ x_n,\ y_1,\ \ldots,\ y_n)| \leqslant C \exp\{|x_1|^{r'_1-\varepsilon} + \\ + |y_1|^{r'_1-\varepsilon} + \cdots + |x_n|^{r'_n-\varepsilon} + |y_n|^{r'_n-\varepsilon}\} \quad (C > 0;\ x,\ y \in E_n), \tag{6}$$

где r'_j при $r_j \geqslant 2$ — сопряженное с r_j число $(1/r_j + 1/r'_j = 1)$, а при $r_j = 1$ — произвольное положительное, то справедливо представление

$$K(x,\ y) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j,\ k \in N} X_j(x,\ \lambda)\,\overline{X_k(y,\ \lambda)}\, d\rho_{jk}(\lambda) \quad (x,\ y \in E_n) \tag{7}$$

с абсолютно сходящимся интегралом. Здесь функции X_j и матрица $\|\rho_{jk}\|$ такие же, как в теореме 2.

Мы в этой статье не будем детально останавливаться на вопросах единственности представления (7), отметим лишь, что некоторая его единственность следует из теоремы 1. Ясно также, что справедливо в известном смысле и обратное к теореме 4 утверждение.

Из теоремы 4 можно получить ряд n-мерных теорем типа Бохнера. Так, если $k(x)$ $(x \in E_n)$ — непрерывная функция, для которой ядро $K(x,\ y) = k(x - y)$ п.о., то выполняется (5) с $\mathcal{L}^j = i\,\partial/\partial x_j$. Записав для K представление (7) и полагая $y = 0$, получим теорему Бохнера (здесь условие (6) выполняется автоматически). Если ядро $K(x,\ y) = k(x + y)$ п.о. и $k(x)$ растет на ∞ не быстрее $\exp\{|x_1|^{r'_1} + \cdots + |x_n|^{r'_n}\}$, где $r'_1, \ldots, r'_n$ — некоторые положительные числа, то представление (7) дает n-мерную теорему С. Н. Бернштейна (в этом случае $\mathcal{L}^j = \partial/\partial x_j$). Если п.о. ядро $K(x,\ y) = k(x + y) + k(x - y)$ и $k(x)$ растет на ∞ не быстрее $\exp\{|x_1|^{2-\varepsilon} + \cdots + |x_n|^{2-\varepsilon}\}$ $(\varepsilon > 0)$, то можно взять $\mathcal{L}^j = \partial^2/\partial x_j^2$, представление (7) тогда даст разложение $k(x)$ по $\cos \sqrt{\lambda_j}\, x_j$ и $\sin \sqrt{\lambda_k}\, x_k$. Если дополнительно известна четность $k(x)$, то в этом представлении $\sin \sqrt{\lambda_k}\, x_k$ исчезнут, и мы получим теорему типа М. Г. Крейна. Можно было бы рассматривать и тот случай, когда из $k(x)$ образуется ядро $K(x,\ y)$ путем комбинации указанных операций, например $K(x,\ y) = k(x_1 - y_1,\ x_2 + y_2) + k(x_1 - y_1,\ x_2 - y_2)$. Если $k(x)$ аналитически зависит от x_j, то приведенную методику образования ядра $K(x,\ y)$ можно обобщить на случай выражений $\mathcal{L}^j$ выше второго порядка.

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Крейн, ДАН, **53**, № 1 (1946). [2] Ю. М. Березанский, Матем. сборн., **47** (89), № 2 (1959). [3] K. Maurin, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Math., Astr. et Phys., **6**, № 3 (1958). [4] Ю. М. Березанский, Укр. матем. журн., **11**, № 1 (1959). [5] А. Г. Костюченко, Б. С. Митягин, ДАН, **131**, № 1 (1960). [6] И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции, в. 3, М., 1958.

* Рост ядра K должен быть несколько ниже роста $\exp\{|x_1|^{r'_1} + |y_1|^{r'_1} + \ldots\}$; вместо вычитания ε можно было бы дать и более тонкие оценки.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

Б. Р. ВАЙНБЕРГ

АСИМПТОТИКА ФУНКЦИИ ГРИНА ДЛЯ УРАВНЕНИЙ СОБОЛЕВА — ГАЛЬПЕРНА

(Представлено академиком И. Г. Петровским 9 IX 1960)

§ 1. В данной работе получены асимптотические формулы функции рина (при $|x| \to \infty$ и постоянном $t > 0$) для задачи Коши, поставленой для уравнений Соболева — Гальперна с одной пространственной еременной, т. е. уравнений вида

$$P(\partial/\partial t, i\,\partial/\partial x)\,u = 0, \tag{1}$$

ля которых

$$\operatorname{Re}\lambda_j(s) < c, j \quad = 1, 2, \ldots, l, \tag{2}$$

де $P(\lambda, s)$ — многочлен от двух переменных с постоянными коэффициенами; $s = \sigma + i\tau$; $\lambda_j(s)$ — корни уравнения

$$P(\lambda, s) = P_l(s)\,\lambda^l + P_{l-1}(s)\,\lambda^{l-1} + \ldots + P_0(s)\,|_{t=0} = 0. \tag{3}$$

ункцией Грина $G(x, t)$ называется решение (1) с начальными условиями

$$G|_{t=0} = \partial G/\partial t\,|_{t=0} = \ldots = \partial^{l-2}G/\partial t^{l-2}\,|_{t=0} = 0, \quad \partial^{l-1}G/\partial t^{l-1} = {}_{t=0}|\delta(x).$$

Как следствие из асимптотических формул мы получаем классы существования решения задачи Коши для уравнения (1) *.

Для получения асимптотики функции Грина мы пользуемся методом еревала. Для уравнений, корректных по Петровскому, асимптотику функии Грина методом перевала получил М. В. Федорюк ([1]). Задача Коши для равнений, не разрешенных относительно старшей производной по t, вперые изучалась С. Л. Соболевым ([2]). Случай общей системы указанного типа многими независимыми переменными был рассмотрен С. А. Гальперном [4]), который получил решение задачи Коши и теорему единственности некотором классе функций. Вопрос существования и единственности я случая экспоненциально растущих функций рассмотрен в работе Г. Костюченко и Г. И. Эскина ([5]). Г. И. Эскин получил для уравнений (1) одной пространственной переменной более точную теорему единственности.

§ 2. Рассмотрим сначала уравнение первого порядка по t

$$Q(i\,\partial/\partial x)\,\partial u/\partial t = P(i\,\partial/\partial x)\,u. \tag{4}$$

зложим $P(s)/Q(s)$ в ряд в окрестности бесконечности

$$P(s)/Q(s) = \alpha_n s^n + \alpha_{n-1}s^{n-1} + \ldots \tag{5}$$

В силу условия (2) возможны только следующие случаи:

$$\left.\begin{array}{l} 1^0.\ \operatorname{Re}\alpha_n < 0,\ n \text{ четно},\ n > 0. \\ 2^0.\ \operatorname{Re}\alpha_n = \operatorname{Re}\alpha_{n-1} = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_{p+1} = 0,\ \operatorname{Re}\alpha_p < 0,\ p > 0, \quad p \text{ четно}. \\ 3^0.\ \operatorname{Re}\alpha_n = \operatorname{Re}\alpha_{n-1} = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_1 = 0;\ \text{a)}\ n \geqslant 2,\ \text{b)}\ n < 2. \end{array}\right\} \tag{6}$$

зложим $P(s)/Q(s)$ в окрестности вещественного корня σ_k уравнения $s) = 0$

$$\frac{P(s)}{Q(s)} = \sum_{j=n}^{0} \frac{\alpha_{j_k}}{(s-\sigma_k)^j} + \frac{P_1(s)}{Q_1(s)}. \tag{7}$$

* Классы единственности, существования и корректности мы будем понимать так, как определены у И. М. Гельфанда и Г. Е. Шилова ([6]).

Возможны только следующие случаи:

$$\left.\begin{array}{l} 1^0.\ \operatorname{Re}\alpha_{n_k}<0,\ n_k \text{ четно.} \\ 2^0.\ \operatorname{Re}\alpha_{n_k}=\ldots=\operatorname{Re}\alpha_{(p+1)_k}=0.\ \operatorname{Re}\alpha_{p_k}<0,\ p_k>0,\ p_k \text{ четно.} \\ 3^0.\ \operatorname{Re}\alpha_{n_k}=\ldots=\operatorname{Re}\alpha_{1_k}=0. \end{array}\right\} \quad (8)$$

Асимптотика функции Грина для уравнения (4) определяется: 1) поведением $P(s)/Q(s)$ в окрестности вещественных полюсов; 2) поведением $P(s)/Q(s)$ в окрестности невещественных полюсов; 3) поведением $P(s)/Q(s)$ при $|s|\to\infty$. Соответственно она имеет три слагаемых:

$$G(x,\ t)\sim G_1(x,\ t)+G_2(x,\ t)+G_3(x,\ t). \quad (9)$$

Обозначим: $1+O\left(|x|^{-\frac{1}{n_k+1}}\right)=h,\ 1+O\left(|x|^{-\frac{1}{n-1}}\right)=g.$

Теорема 1. А. *Для $G_1(x,\ t)$ в случаях* 1^0 (8), 2^0 (8) *и* 3^0 (8) *имеют место, соответственно, формулы:*

1^0 (8).

$$G_1(x,\ t)=\sum_{k=1}^{m}\left\{e^{-\ldots}\left\{C_{1k}|x|^{-\frac{n_k+2}{2n_k+2}}t^{\frac{1}{2n_k+2}}h\exp\left[\gamma_{1k}|x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}t^{\frac{1}{n_k+1}}h\right]+\right.\right.$$

$$\left.\left.+C_{2k}|x|^{-\frac{n_k+2}{2n_k+2}}t^{\frac{1}{2n_k+2}}h\exp\left[\gamma_{2k}|x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}t^{\frac{1}{n_k+1}}h\right]\right\}\right\}, \quad (10)$$

где $\operatorname{Re}\gamma_{1k}<0,\ \operatorname{Re}\gamma_{2k}<0.$

2^0 (8). *Если n_k четно, то при* $|x|\to\infty$

$$G_1(x,\ t)=\sum_k\left\{e^{-ix\sigma_k}\left\{C_k|x|^{-\frac{n_k+2}{2n_k+2}}t^{\frac{1}{2n_k+2}}h\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\exp\left[i\gamma_{1k}|x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}t^{\frac{1}{n_k+1}}h+\gamma_{2k}|x|^{\frac{p_k}{n_k+1}}t^{\frac{n_k-p_k+1}{n_k+1}}h\right]\right\}\right\}; \quad (11)$$

здесь $\operatorname{Re}\gamma_{2k}<0$, γ_{1k} *вещественно.*

Если n_k нечетно, то $G_1(x,\ t)$ при $x\to\operatorname{sign}(-i\alpha_{n_k})\infty$ будет таким же, как в случае 1^0 (8), *а при* $x\to\operatorname{sign}(i\alpha_n)\infty$ $G_1(x,\ t)$ *— сумма двух выражений вида* (11).

3^0 (8). *Если n_k четно, то при* $|x|\to\infty$

$$G_1(x,\ t)=\sum\left\{e^{-ix\sigma_k}\left\{C_k|x|^{-\frac{n_k+2}{2n_k+2}}t^{\frac{1}{2n_k+2}}h\exp\left[i\gamma_k|x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}t^{\frac{1}{n_k+1}}\right]\right\}\right\}; \quad (12)$$

здесь γ_k вещественно. Если n_k нечетно, то $G_1(x,t)$ при $x\to\operatorname{sign}(-i\alpha_{n_k})\infty$ будет таким же, как в случае 1^0 (8), *а при* $x\to\operatorname{sign}(i\alpha_{n_k})\infty$

$G_1(x,\ t)$ *есть сумма двух выражений вида* (12).

$$\text{B. } G_2(x,\ t)=\sum_{j=1}^{n}\left\{C_j|x|^{-\frac{n_j+2}{2n_j+2}}t^{\frac{1}{2n_j+2}}\exp-\left[ixs_j\left[1+O\left(|x|^{-\frac{1}{n_j+1}}\right)\right]\right]\right\}, \quad (13)$$

здесь $s_j=\sigma_j+i\tau_j$ *— комплексный корень уравнения* $Q(s)=0$; n_j *— его кратность, причем рассматриваются лишь корни, для которых* $x\tau_j<0$.

C. $G_3(x,\ t)$ *в случаях* 1^0 (6), 2^0 (6), 3^0a (6) *и* 3^0b (6) *имеет вид:*

$$1^0\ (6).\ G_3(x,\ t)=C_1|x|^{-\frac{n-2}{2n-2}}t^{-\frac{1}{2n-2}}\ g\ \exp\left[\gamma_1|x|^{\frac{n}{n-1}}t^{-\frac{1}{n-1}}\right]+$$

$$+\ C_2|x|^{-\frac{n-2}{2n-2}}t^{-\frac{1}{2n-2}}g\exp\left[\gamma_2|x|^{\frac{n}{n-1}}t^{-\frac{1}{n-1}}\ g\right]; \quad (14)$$

здесь $\operatorname{Re}\gamma_1<0,\ \operatorname{Re}\gamma_2<0.$

2^0 (6). *Если n четно, то при* $|x| \to \infty$

$$G_3(x,t) = C|x|^{-\frac{n-2}{2n-2}} t^{-\frac{1}{2n-2}} g \exp\left[i\gamma_1 |x|^{\frac{n}{n-1}} t^{-\frac{1}{n-1}} g + \gamma_2 |x|^{\frac{p}{n-1}} t^{\frac{n-p+1}{n-1}} g\right]; \quad (15)$$

здесь γ_1 вещественно, $\operatorname{Re}\gamma_2 < 0$. *Если n нечетно, то $G_3(x, t)$ при $x \to \operatorname{sign}(-i\alpha_n)\infty$ есть сумма двух выражений вида* (15), *а при $x \to \operatorname{sign}(i\alpha_n)\infty$ $G_3(x, t)$ будет таким же, как в случае* 1^0 (6).

3^0a (6). *Если n четно, то при* $|x| \to \infty$

$$G_3(x, t) = C|x|^{-\frac{n-2}{2n-2}} t^{-\frac{1}{2n-2}} g \exp\left[i\gamma |x|^{\frac{n}{n-1}} t^{-\frac{1}{n-1}} g\right]; \quad (16)$$

где γ вещественно. Если n нечетно, то $G_3(x, t)$ при $x \to \operatorname{sign}(-i\alpha_n)\infty$ есть сумма двух выражений вида (16), *а при $x \to \operatorname{sign}(i\alpha_n)\infty$ $G_3(x, t)$ будет таким же, как в случае* 1^0 (6).

3^0b (6). *В этом случае* $G_3(x, t) \equiv 0$.

§ 3. Рассмотрим теперь произвольное уравнение Соболева — Гальперна (1). Будем предполагать, что при любом s корни $\lambda_j(s)$ различны. Пусть $\sigma_1, \ldots, \sigma_m$ вещественные, а $s_1 = \sigma_1 + i\tau_1, \ldots, s_p = \sigma_p + i\tau_p$ — комплексные полюсы $\lambda_j(s)$, причем берутся лишь те s_j, для которых $x\tau_j < 0$. Разложим $\lambda_j(s)$ в окрестности бесконечно удаленной точки и в окрестности полюсов в ряд Ньютона — Пьюизе. Пусть в окрестности бесконечности $\lambda_j(s) = \alpha_0 s^{k_0} + \alpha_1 s^{k_1} + \ldots + \alpha_p s^{k_p} + \ldots$, $k_0 > k_1 > \ldots$, а в окрестности полюсов $\lambda_j(s) = \alpha_0 (s-\sigma_k)^{k_0} + \alpha_1 (s-\sigma_k)^{k_1} + \ldots + \alpha_p (s-\sigma_k)^{k_p} + \ldots$, $k_0 < k_1 < \ldots$ В обоих случаях $\alpha_0 \neq 0$, $k_i = l_i/m$, l_i и m — целые числа.

При этом для окрестности бесконечности возможны только такие случаи: 1) $k_0 \leqslant 0$; 2) $k_0 > k_1 > \ldots > k_m > 0$, $k_{m+1} \leqslant 0$; $\operatorname{Re}\alpha_0 = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_m = 0$; тогда $k_0, k_1, \ldots, k_m$ — целые числа; 3) $k_0 > k_1 > \ldots > k_m > 0$, $k_{m+1} \leqslant 0$; $\operatorname{Re}\alpha_0 = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_{p-1} = 0$, $\operatorname{Re}\alpha_p \neq 0$, $p \leqslant m$; тогда $k_0, k_1, \ldots, k_p$ — целые числа, p четно и $\operatorname{Re}\alpha_p < 0$.

Для разложения в окрестности вещественного полюса σ_k возможны только такие случаи: 1) $k_0 < k_1 < \ldots < k_m < 0$, $k_{m+1} \geqslant 0$; $\operatorname{Re}\alpha_0 = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_m = 0$; тогда $k_0, k_1, \ldots, k_m$ — целые числа; 2) $k_0 < k_1 < \ldots < k_m < 0$, $k_{m+1} \geqslant 0$; $\operatorname{Re}\alpha_0 = \ldots = \operatorname{Re}\alpha_{p-1} = 0$, $\operatorname{Re}\alpha_p \neq 0$, $p \leqslant m$; тогда $k_0, k_1, \ldots, k_p$ — целые числа, p четно и $\operatorname{Re}\alpha_p < 0$.

Эти разложения позволяют свести задачу нахождения асимптотики функции Грина для уравнения (1) к нахождению асимптотики функции Грина для уравнений (4) первого порядка по t. Пусть разложения в ряд Ньютона—Пьюизе функции $(-1)^n / \prod_{k,\, k \neq j} [\lambda_k(s) - \lambda_j(s)]$ начинаются в окрестности бесконечности с члена $a_j s^{\lambda_j}$, а в окрестности полюсов — с члена $b_{jk} s^{\lambda_{jk}}$.

Теорема 2. *Пусть $G(x, t)$ — функция Грина для произвольного уравнения* (1). *Тогда при* $|x| \to \infty$ *и постоянном* $t > 0$

$$G(x, t) \sim \sum_j G_{j_1}(x, t) + \sum_j G_{j_2}(x, t) + \sum_j G_{j_3}(x, t).$$

При этом $G_{j_1}(x, t)$ зависит только от поведения $\lambda_j(s)$ в окрестности вещественных полюсов $\lambda_j(s)$; $G_{j_2}(x, t)$ зависит только от поведения $\lambda_j(s)$ в окрестности комплексных полюсов; $G_{j_3}(x, t)$ зависит только от поведения $\lambda_j(s)$ в окрестности бесконечно удаленной точки. $G_{j_1}(x, t)$ и $G_{j_2}(x, t)$ отличаются от соответствующих слагаемых асимптотики функции Грина для уравнения (4) *на множитель* $b_{jk} \left(\frac{|x|}{|\alpha_{n_k}|\, t}\right)^{-\frac{\lambda_{jk}}{n_k+1}}$, $G_{j_3}(x, t)$ — *на множитель* $a_j |x|^{\frac{\lambda_j}{n-1}} (|\alpha_n|\, t)^{-\frac{\lambda_j}{n-1}}$.

Теорема 3. *Асимптотика производных функции Грина для уравнения* (1) *получается дифференцированием по* x *и* t *асимптотики функции Грина.*

§ 4. Пусть W — класс существования решения задачи Коши для уравнения (1). Каждое слагаемое $\sum_j G_{j_1}(x, t)$, $\sum_j G_{j_2}(x, t)$ и $\sum_j G_{j_3}(x, t)$ асимптотики функции Грина дает класс функции W_i $(i = 1, 2, 3)$ $W = \bigcap_i W_i$.

Опишем классы W_i.

$\varphi(x) \subset W_1$, если:

A*. В некоторых окрестностях вещественных нулей многочлена $P_l(\sigma)$ $\widetilde{\varphi}(x) = |P_l(\sigma)|^{l-1}\psi(\sigma)$, где $P_l(\sigma)$ определен формулой (3), $\psi(\sigma)$ — функционал типа функции, а $\widetilde{\varphi}(x)$ — преобразование Фурье функции $\varphi(x)$.

B. $\varphi(x)$ удовлетворяет следующим оценкам:

1) Если у $\lambda(s)$ есть полюс вида 1^0 (8), то $|\varphi(x)| < C_\varepsilon \exp\left[\varepsilon |x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}\right]$ для любого $\varepsilon > 0$.

2) Если у $\lambda(s)$ есть полюс вида 2^0 (8) с четным n_k, то $|\varphi(x)| < C_\varepsilon \exp\left[\varepsilon |x|^{\frac{p_k}{n_k+1}}\right]$ для любого $\varepsilon > 0$.

3) Если у $\lambda(s)$ есть полюс вида 2^0 (8) с нечетным n_k, то $|\varphi(x)| < C_\varepsilon \exp\left[\varepsilon |x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}\right]$ при $\operatorname{sign}(ix\alpha_{n_k}) = -1$ для любого $\varepsilon > 0$; $|\varphi(x)| < C_\varepsilon \exp\left[\varepsilon |x|^{\frac{p_k}{n_k+1}}\right]$ при $\operatorname{sign}(ix\alpha_{n_k}) = 1$ для любого $\varepsilon > 0$.

4) Если у $\lambda(s)$ есть полюс вида 3^0 (8) с четным n_k, то $|\varphi(x)| < C_\varepsilon\left(|x|^{\frac{2\lambda_{jk}-2ln_k+n_k-\varepsilon}{2n_k+2}} + 1\right)$ для некоторого $\varepsilon > 0$.

5) Если у $\lambda(s)$ есть полюс вида 3^0 (8) с нечетным n_k, то $|\varphi(x)| < C_\varepsilon \exp\left[\varepsilon |x|^{\frac{n_k}{n_k+1}}\right]$ при $\operatorname{sign}(ix\alpha_{n_k}) = -1$ для любого $\varepsilon > 0$; $|\varphi(x)| < C_\varepsilon\left(|x|^{\frac{2\lambda_{jk}-2ln_k+n_k-\varepsilon}{2n_k+2}} + 1\right)$ при $\operatorname{sign}(ix\alpha_{n_k}) = 1$ для некоторого $\varepsilon > 0$.

Если у $\lambda(s)$ есть полюса, удовлетворяющие сразу нескольким из перечисленных здесь условий, то класс W_1 получается как пересечение соответствующих классов функций.

$\varphi(x) < W_2$, если: $|\varphi(x)| < C_\varepsilon e^{(a_1-\varepsilon)|x|}$ при $x < 0$ для некоторого $\varepsilon > 0$; $|\varphi(x)| < C_\varepsilon e^{(a_2-\varepsilon)|x|}$ при $x > 0$ для некоторого $\varepsilon > 0$, где a_1 — расстояние от полюсов $\lambda(s)$, расположенных в верхней полуплоскости, до вещественной оси, а a_2 — расстояние от полюсов, расположенных в нижней полуплоскости, до вещественной оси. Класс W_3 находится так же, как классы корректности в работе М. В. Федорюка ([1]).

Если взять пересечение полученных классов существования с классами единственности ([3, 4, 6]), то, так как решение находится у нас сверткой начальных данных с функцией Грина, мы получим классы корректности.

Автор выражает благодарность М. В. Федорюку за помощь, оказанную при выполнении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Федорюк, ДАН, **132**, № 1 (1960). [2] С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., **18**, № 1, 3 (1954). [3] С. А. Гальперн, ДАН, **119**, № 4 (1957). [4] С. А. Гальперн, Тр. Моск. матем. общ., **9**, стр. 401 (1960). [5] А. Г. Костюченко, Г. И. Эскин, УМН, **15**, в. 2, 211 (1960). [6] И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Некоторые вопросы теории дифференциальных уравнений, М., 1958.

* Аналогичное условие формулировалось в работах ([3, 4]), а позднее — в работе ([5]).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

А. В. КИБЕНКО

К ТЕОРИИ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 X 1960)

1. Изучается дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x) \qquad (1)$$

в вещественном банаховом пространстве E. Для уравнения (1) предлагаются новые теоремы единственности решения задачи Коши, т. е. задачи об отыскании решения, удовлетворяющего заданному начальному условию

$$x(t_0) = x_0. \qquad (2)$$

Рассматриваются условия нелокальной продолжимости всех решений уравнения (1). Как известно ([1]), теоремы единственности и нелокальной продолжимости имеют общую природу; обычно эти теоремы вытекают из оценок значений некоторых функционалов на интегральных кривых. Рассматриваемые ниже функционалы построены на объединении конструкций Р. Конти ([2]), О. Борувка ([3]), М. А. Красносельского и С. Г. Крейна ([1]) и А. И. Перова ([4]).

2. Через $\varphi(t, u, v)$ ниже обозначается нелинейный функционал, непрерывный при

$$t \in (t_0, t_0 + a], \quad \| u - x_0 \| \leqslant b, \quad \| v - x_0 \| \leqslant b,$$

равный нулю при $u = v$, положительный при $u \neq v$ и удовлетворяющий для любых двух решений $u(t)$ и $v(t)$ задачи (1)—(2) условию

$$\lim_{t \to t_0 + 0} \varphi[t, u(t), v(t)] = 0. \qquad (3)$$

Относительно гладкости функционала $\varphi(t, u, v)$ будем предполагать, что либо он сильно дифференцируем по Фреше по совокупности переменных, либо выполнено следующее менее ограничительное условие о полудифференцируемости (ср. ([4])):

$$\varphi(t + \Delta t, u + \Delta u, v + \Delta v) - \varphi(t, u, v) \leqslant$$
$$\leqslant D_1(t, u, v)(\Delta t) + D_2(t, u, v)(\Delta u) + D_3(t, u, v)(\Delta v) +$$
$$+ O(|\Delta t| + \| \Delta u \| + \| \Delta v \|), \qquad (4)$$

где нелинейные, вообще говоря, функционалы D_1, D_2, D_3 полуоднородны; при $\alpha > 0$

$$\alpha D_i(t, u, v)(h) \leqslant D_i(t, u, v)(\alpha h),$$

функционал D_1 непрерывен, а D_2 и D_3 полунепрерывны сверху:

$$\lim_{\|h_n-h\|\to 0} D_i(t,\ u,\ v)(h_n) \leqslant D_i(t,\ u,\ v)(h_0) \quad (i=2,\ 3).$$

Если $\varphi(t,\ u,\ v)$ дифференцируем по Фреше, то функционалы D_i совпадают с градиентами функционала $\varphi(t,\ u,\ v)$ по соответствующим переменным.

Подчеркнем, что функционал $\varphi(t,\ u,\ v)$ не определен при $t=t_0$; его значения могут неограниченно возрастать при $t\to t_0$ и $\|u-v\|\to 0$. Поэтому условие (3) является существенным ограничением, которое, правда, проверяется в ряде случаев без особого труда (см. по этому поводу [3,7]).

Далее будем предполагать, что задан непрерывный функционал $\Phi(t,\ u,\ z)$ трех переменных

$$t\in[t_0,\ t_0+a],\quad \|u-x_0\|\leqslant b,\quad 0\leqslant z<\infty.$$

Оператор $f(t,\ x)$ предполагается определенным при $t\in[t_0,\ t_0+a]$, $\|x-x_0\|\leqslant b$.

Основное ограничение, которое накладывается на правую часть уравнения (1), имеет вид

$$D_1(t,\ u,\ v)(1)+D_2(t,\ u,\ v)[f(t,\ u)]+ \\ +D_3(t,\ u,\ v)[f(t,\ v)]\leqslant\Phi[t,u,\varphi(t,\ u,\ v)]. \qquad (5)$$

О. Борувка [3] рассматривал условие (5) при установлении теорем единственности для скалярного уравнения. Переход к общему случаю можно провести по обычной схеме [1,4].

Теорема 1. *Пусть выполнено условие* (5). *Пусть для любого решения $u(t)$ задачи* (1) — (2) *все решения задачи*

$$\frac{dz}{dt}=\Phi(t,\ u(t),\ z),\quad z(t_0)=0$$

на некотором отрезке $[t_0,\ t_0+a_0]$ неположительны $(z(t)\leqslant 0)$.

Тогда решение задачи (1) — (2) *на отрезке $[t_0,\ t_0+a]$ единственно (если это решение существует).*

Укажем на одно видоизменение теоремы 1, которое основано на идее статьи Плиса и Важевского [5] и одновременно является усилением их результатов.

Пусть область H в плоскости $(t,\ z)$ выделена неравенствами

$$t_0<t\leqslant t_0+\alpha,\quad 0\leqslant z<\infty$$

Будем говорить, что функция $\Phi(t,\ z)$ $(t,\ z\in H)$ обладает свойством P, если при $z>0$ для каждого вещественного $s\in(t_0,\ t_0+\alpha]$ существуют такие положительное число $\varepsilon>0$ и последовательность $z_n(t)$ положительных решений уравнения

$$\frac{dz}{dt}=\Phi(t,\ z),$$

что

$$\lim_{n\to\infty} z_n(t)=0\quad (s\leqslant t\leqslant s+\varepsilon).$$

Теорема 2. *Пусть условие* (5) *выполнено в усиленной форме*

$$D_1(t,\ u,\ v)(1)+D_2(t,\ u,\ v)[f(t,\ u)]+ \\ +D_3(t,\ u,\ v)[f(t,\ v)]<\Phi[t,\ \varphi(t,\ u,\ v)]. \qquad (6)$$

Пусть функция $\Phi(t,\ z)$ обладает свойством P.

Тогда решение задачи (1) — (2) *на отрезке $[t_0,\ t_0+\alpha]$ единственно (если это решение существует).*

3. Пусть теперь для уравнения (1) при любых начальных условиях справедлива локальная теорема существования. Пусть при любом положительном $\alpha > 0$

$$\sup_{0 \leqslant t \leqslant a,\ \|x\| \leqslant a} f(t,\ x) < \infty.$$

Рассматриваемые в этом пункте непрерывные функционал $\varphi(t,\ u)$ $(t \in (0,\ \infty),\ u \in E)$ и функция $\Phi(t,\ z)$ $(t \leqslant z < \infty)$ являются аналогами функционалов $\varphi(t,\ u,\ v)$ и $\Phi(t,\ u,\ z)$, применяемых выше. Предполагается, что при любом $a > 0$

$$\lim_{\|u\| \to \infty,\ 0 \leqslant t \leqslant a} \sup \varphi(t, u) = \infty.$$

Теорема 3. *Пусть верхнее решение задачи*

$$\frac{dz}{dt} = \Phi(t,\ z), \quad z(0) = 0 \tag{7}$$

определено при всех $t > 0$. *Пусть выполнено условие (аналогичное неравенствам* (5) и (6))

$$D_1(t,\ u)(1) + D_2(t,\ u)[f(t,\ u)] \leqslant \Phi[t,\ \varphi(t,\ u)]. \tag{8}$$

Тогда из справедливости локальной теоремы существования для уравнения (1) *вытекает, что каждое решение этого уравнения продолжимо до* $t = \infty$.

Если предположить, что все решения уравнения (7) ограничены, функция $\Phi(t,\ z)$ не убывает по z и при каждом $R > 0$

$$\sup_{t \geqslant 0,\ \|u\| < R} \varphi(t,\ u) < \infty,$$

то в условиях теоремы 3 все решения уравнения (1) будут ограничены по норме (ср. ([6])).

Доказательство теоремы 3 использует некоторые соображения статьи М. А. Красносельского и С. Г. Крейна ([1]), в которой были даны обобщения первоначальных теорем Винтнера о нелокальной продолжимости решений. Отметим, что для конечных систем скалярных уравнений нелокальная продолжимость решений в условиях, аналогичных теореме 3, была доказана Р. Конти ([2]).

4. Конкретизация теорем 1—3 для интегро-дифференциальных уравнений и для нормальных бесконечных систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка проводится по обычным схемам (см., например, ([1, 4])).

Автор пользуется возможностью выразить свою искреннюю благодарность М. А. Красносельскому и А. И. Перову за постановку задачи, внимание и советы.

Воронежский государственный
педагогический институт

Поступило
30 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональн. анализу, Воронежск. гос. унив., в. 2 (1956). [2] R. Conti, Boll. Unione Mat. Ital., **11**, № 4 (1956). [3] O. Boruvka, Acta Fac. Rerum Natur. Univ. Comenianae Math., **1**, № 4—6 (1956). [4] П. А. Перов, ДАН, **120**, № 4 (1958). [5] A. Pliś, T. Ważewski, Bull. Akad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. et Phys., **6**, № 3 (1958). [6] Z. Szmydt, Ann. Polon. Math., № 2 (1955). [7] Э. А. Коддингтон, Н. Левинсон, Теория обыкновенных дифференциальных уравнений, М., 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

А. Ю. ЛЕВИН

О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ФУНКЦИИ ГРИНА МНОГОТОЧЕЧНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 1 X 1960)

1. Пусть задано уравнение

$$L[x] \equiv x^{(n)} + p_1(t)\,x^{(n-1)} + \cdots + p_n(t)\,x = f(t), \tag{1}$$

где $p_1(t), \ldots, p_n(t), f(t)$ предполагаются непрерывными в некотором отрезке $[a, b]$.

Мы будем рассматривать для уравнения (1) краевые условия вида

$$l_i[x] = \sum_{k=0}^{n-1} c_{ik} x^{(k)}(a_i) = A_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n, \tag{2}$$

$$a \leqslant a_1 \leqslant a_2 \leqslant \cdots \leqslant a_n \leqslant b.$$

Совпадение нескольких a_i означает, таким образом, что в одной точке задаются несколько функционалов, которые мы, естественно, будем считать линейно независимыми.

Как известно, существование и единственность решения задачи (1) — (2) эквивалентны отсутствию нетривиальных решений у соответствующей однородной задачи

$$L[x] = 0; \tag{3}$$

$$l_i[x] = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, n, \tag{4}$$

или, что то же, условию

$$\begin{vmatrix} l_1[y_1] & l_1[y_2] & \ldots & l_1[y_n] \\ l_2[y_1] & l_2[y_2] & \ldots & l_2[y_n] \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ l_n[y_1] & l_n[y_2] & \ldots & l_n[y_n] \end{vmatrix} \neq 0, \tag{5}$$

где $y_1(t), y_2(t), \ldots, y_n(t)$ — какая-либо фундаментальная система решений уравнения (3).

В дальнейшем мы предполагаем, что условие (5) выполнено. Для некоторых задач рассматриваемого вида условия разрешимости были указаны Валле-Пуссеном [1] (см. также [3]) и автором [2].

Введем некоторые определения и обозначения. Квадрат $a \leqslant t,\ s \leqslant b$ обозначим через K; тот же квадрат с выброшенными из него прямыми вида $s = a_i$ будем обозначать через K_0; K_0 с выброшенной из него диагональю $t = s$ — через K_1. Точки a_i, лежащие внутри интервала (a, b), будем называть внутренними точками.

Порядком функционала l_i назовем порядок старшей производной, входящей в функционал с отличным от нуля коэффициентом. Порядок точки a_i определяется как наивысший из порядков функционалов, заданных в a_i.

Пусть $x_1(t),\ x_2(t),\ \ldots,\ x_n(t)$ — фундаментальная система решений уравнения (3), удовлетворяющая условиям

$$l_i[x_j] = \delta_{ij}, \quad i,\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n.$$

Существование такой системы обеспечивается, очевидно, условием (5).

Через $D_i(t)$ $(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n)$ будем обозначать алгебраическое дополнение к элементу $x_i^{(n-1)}(t)$ в определителе Вронского

$$W(t) = \begin{vmatrix} x_1(t) & x_2(t) & \ldots & x_n(t) \\ x_1'(t) & x_2'(t) & \ldots & x_n'(t) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_1^{(n-1)}(t) & x_2^{(n-1)}(t) & \ldots & x_n^{(n-1)}(t) \end{vmatrix}.$$

Положим еще для удобства записи

$$a = a_0,\ b = a_{n+1}; \quad x_0(t) \equiv x_{n+1}(t) \equiv D_0(t) \equiv D_{n+1}(t) \equiv 0.$$

2. Функцией Грина задачи (3) — (4) будем, как обычно, называть функцию двух переменных $G(t,\ s)$, определенную в K и удовлетворяющую следующим условиям:

1) $G(t,\ s),\ G_t'(t,\ s),\ \ldots,\ G_{t^{n-2}}^{(n-2)}(t,\ s)$ непрерывны по совокупности переменных в K_0;

2) $G_{t^{n-1}}^{(n-1)}(t,\ s)$ непрерывна по совокупности переменных в K_1, а на диагонали $t = s$ испытывает скачок, равный единице:

$$G_{t^{n-1}}^{(n-1)}(t+0,\ t) - G_{t^{n-1}}^{(n-1)}(t-0,\ t) = 1 \quad (t \neq a_i,\ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n);$$

3) $G(t,\ s)$ как функция t удовлетворяет в K_1 условиям (3) — (4).

Обычным способом устанавливается, что решение задачи (1) — (2) дается формулой

$$x(t) = \int_a^b G(t,\ s) f(s)\, ds + \sum_{i=1}^{n} A_i x_i(t).$$

Оператор L при краевых условиях (2) обладает, таким образом, вполне непрерывным обратным.

Проверка выполнения условий 1) — 3) показывает, что функция Грина задачи (3) — (4) определяется в K_0 формулой

$$G(t,\ s) = \begin{cases} -\dfrac{1}{W(s)} \displaystyle\sum_{i=k+1}^{n+1} D_i(s)\, x_i(t) & \text{при } t \leqslant s, \\ \dfrac{1}{W(s)} \displaystyle\sum_{i=0}^{k} D_i(s)\, x_i(t) & \text{при } t > s. \end{cases} \tag{6}$$

$$a_k < s < a_{k+1}; \quad k = 0,\ 1,\ \ldots,\ n.$$

Для того чтобы $G(t,\ s)$ была определена во всем квадрате K, ее следует еще каким-либо образом доопределить на прямых $s = a_i$, $i = 0,\ 1,\ \ldots,\ n+1$. $G(t,\ a)$ будет удобно доопределить по непрерывности по s справа, $G(t,\ b)$ — по непрерывности по s слева. Что же касается прямых вида $s = a_i$, где a_i — какая-либо внутренняя точка, то на этих прямых $G(t,\ s)$, вообще говоря, терпит разрыв по s, т. е. тождество $G(t,\ a_i - 0) \equiv G(t,\ a_i + 0)$ в общем случае не имеет места. Способ доопределения $G(t,\ s)$ на этих прямых может быть выбран произвольно; пусть, для определенности, это будет непрерывность по s справа.

3. Существенным является вопрос о дифференциальных свойствах функции Грина, т. е. вопрос об условиях справедливости соотношения

$$G(t,\ a_i - 0) \equiv G(t,\ a_i + 0) \tag{7}$$

и аналогичных соотношений для производных $G(t,\ s)$.

Вопрос о некоторых свойствах функции Грина для широких классов многоточечных краевых задач был изучен в ряде работ А. С. Смогоржевского ([3,4]), а также в работах ([5,6]). Насколько нам известно, приводимые ниже утверждения о дифференциальных свойствах не отмечались.

4. При доказательстве формулируемых ниже теорем 1 и 2 используются следующие свойства функций $D_i(t)$.

Лемма 1. *Равенство* $c_{i,\ n-1} = 0$ *эквивалентно равенству*

$$D_i(a_i) = 0. \tag{8}$$

Равенство $c_{i,\ n-2} = 0$ *эквивалентно равенству*

$$D_i'(a_i) = 0. \tag{9}$$

5. Из первого утверждения леммы вытекает, что $G(t,\ s)$ непрерывна по s на прямой $s = a_i$, где a_i — произвольная внутренняя точка, в том и только в том случае, когда порядок a_i ниже $n - 1$. При этом одновременно с $G(t,\ s)$ оказываются непрерывными по s на той же прямой и ее производные по t до $(n-2)$-го порядка включительно.

Таким образом, имеет место следующая теорема.

Теорема 1. *Для того чтобы* $G(t,\ s)$ *была непрерывна в* K *по совокупности переменных, необходимо и достаточно, чтобы среди* $a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n$ *не было внутренних точек порядка* $n - 1$. *В этом случае* $G_t'(t,\ s)$, $G_{t^2}''(t,\ s)$, $\ldots$, $G_{t^{n-2}}^{(n-2)}(t,\ s)$ *также непрерывны в* K *по совокупности переменных.*

6. Аналогично для случая $n \geqslant 3$ с помощью второго утверждения леммы устанавливается, что непрерывность $G(t,\ s)$ вместе с $G_s'(t,\ s)$ по s на прямой вида $s = a_i$, где a_i — внутренняя точка, имеет место в том и только в том случае, когда порядок a_i ниже $n - 2$.

Таким образом, справедлива следующая теорема:

Теорема 2. *Пусть* $n \geqslant 3$. *Для того чтобы* $G(t,\ s)$ *и* $G_s'(t,\ s)$ *были непрерывны в* K *по совокупности переменных, необходимо и достаточно, чтобы среди* $a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n$ *не было внутренних точек порядков* $n - 1$ *и* $n - 2$.

7. Приведем пример приложения полученных результатов. А. О. Гельфонд показал ([7]), что собственные значения λ_n интегрального уравнения

$$x(t) = \lambda \int_a^b G(t,\ s)\, x(s)\, ds,$$

занумерованные в порядке возрастания модулей, удовлетворяют соотношению

$$\sum_1^\infty \frac{1}{|\lambda_n|^{\frac{2}{2m+1}+\varepsilon}} < \infty,$$

где ε — любое положительное число, если ядро $G(t,\ s)$ имеет m равномерно ограниченных при $a \leqslant t,\ s \leqslant b$ производных по s. Сопоставляя этот результат А. О. Гельфонда с теоремой 2 и замечая, что собственные значения краевой задачи

$$L[x] = \lambda x; \tag{10}$$

$$l_i[x] = 0, \quad i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n, \tag{11}$$

ie зависят от того, рассматривается ли она на промежутке $[a, b]$ или на промежутке $[a_1, a_n]$, получаем следующее предложение:

Теорема 3. *Пусть* $n \geqslant 3$ *и внутри интервала* (a_1, a_n) *нет точек порядков* $n-1$ *и* $n-2$. *Тогда при любом* $\varepsilon > 0$ *собственные значения задачи* (10) — (11) *удовлетворяют соотношению*

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{1}{|\lambda|_n^{\frac{n}{2}+\varepsilon}} < \infty.$$

Аналоги теорем 1—3 могут быть получены, по-видимому, для задач краевыми условиями более общего вида.

Автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю А. А. Красносельскому.

Воронежский государственный университет

Поступило
30 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ch. J. De le Vallée Poussin, J. de Math. pures et appl. (9), 8 (1929). [2] А. Ю. Левин, Научн. докл. Высш. школы, физ.-матем. науки, № 5,34 (1958). [3] А. С. Смогоржевский, Тр. II Всесоюз. матем. съезда, 2, 1936. [4] А. С. Смогоржевский, Матем. сборн., 7 (49), 279 (1940). [5] З. Ф. Сурикова, ДАН, 1, 153 (1936). [6] K. Toyoda, Tôhoku Math. J., 38, 343 (1933). [7] А. О. Гельфонд, В кн. У. В. Ловитт, Линейные интегральные уравнения, М., 1957. [8] Дж. Сансоне, Обыкновенные дифференциальные уравнения, 1, ИЛ, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

Г. А. МЕЩЕРЯКОВ

О НОВЫХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 26 IX 1960)

§ 1. Современная математическая картография ставит вопрос о построении проекций с заранее заданным распределением искажений в них (1). Одним из основных требований, предъявляемых к искомым проекциям, является минимальность искажений в пределах изображаемой территории. Последнее может пониматься по-разному, однако все различные мерила выгодности проекций с этой точки зрения могут быть объединены в две группы: 1) критерии вариационного типа; 2) критерии минимаксного типа.

Изыскание проекций, удовлетворяющих критериям первого типа, может быть осуществлено на основе известных правил вариационного исчисления, а построение таковых на основе критериев минимаксного типа приводит к новым математическим задачам.

Впервые критерий минимаксного типа был сформулирован П. Л. Чебышевым (2) применительно к конформным проекциям; высказанная им без доказательства теорема о соответствующих краевых условиях была доказана Д. А. Граве (3). Некоторые картографы (4, 5) высказывали относительно эквивалентных проекций предложения, аналогичные теореме Чебышева, в которых, однако, не обращалось внимания на корректность постановки соответствующей задачи.

Постановка новых экстремальных задач картографии имеет прикладное и научное значение, почему они здесь и формулируются. К настоящему времени известно решение одного частного случая одной из таких задач (2, 3). Ниже дается частный случай другой такой задачи, связанный с построением наилучшей проекции Эйлера.

§ 2. Относительно гиперболической в области D: $|x| \leqslant A$, $|y| \leqslant \pi$, $A = 1 - \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$ любое сколь угодно малое число) квазилинейной системы

$$e^{2v}(1 - x^2)\,u_x + v_y = 0, \quad u_y + e^{2v}(1 - x^2)\,v_x = xe^{2v} \tag{1}$$

ставится следующая задача. Какие должны быть заданы начальные значения искомых функций

$$u = u(x, 0) = \varphi(x), \quad v = v(x, 0) = \psi(x), \tag{2}$$

чтобы решение системы (1) $v = v(x, y)$ наименее уклонялось от нуля в некоторой окрестности начальной кривой $y = 0$?

Решим ее на основе метода характеристик. Вдоль характеристик C_1 и C_2 системы (1), определяемых уравнениями

$$\frac{dy}{dx} = \pm \frac{1}{(1 - x^2)\,e^{2v}}, \tag{3}$$

имеют место соотношения

$$v + u + {}^1/_2 \ln(1 - x^2) = \text{const} = \xi, \quad v - u + {}^1/_2 \ln(1 - x^2) = \text{const} = \eta. \tag{4}$$

Если при некоторых заданных начальных значениях искомых ункций для (1) удалось построить сетку характеристик, то значения ункций u и v в произвольной точке P (рис. 1) могут быть выражены ерез их значения в точках начальной линии P_1 и P_2; именно, из (4) имеем

$$v_P = {}^1/_2(\xi_P + \eta_P) - {}^1/_2 \ln(1 - x_P^2), \tag{5}$$

де

$$\xi_P = \xi_{P_1} = v_1 + u_1 + {}^1/_2 \ln(1 - x_1^2), \qquad \eta_P = \eta_{P_2} = v_2 - u_2 + {}^1/_2 \ln(1 - x_2^2). \tag{6}$$

з (5) и (6) следует оценка

$$|v_P| < {}^1/_2|v_1| + {}^1/_2|v_2| + {}^1/_2|u_1| + {}^1/_2|u_2| +$$

$${}^1/_4|\ln(1 - x_1^2)| + {}^1/_4|\ln(1 - x_2^2)| + {}^1/_2|\ln(1 - x_P^2)|. \tag{7}$$

Если точка P зафиксирована, то при данных начальных значениях u и v x_1 и x_2 имеют пределенные значения, которые непрерыво зависят от начальных данных *; поэтому, несколько ослабляя оценку (7), введем в нее $K = |\ln(1 - A^2)| = \text{const}$. Тогда для любой точки, лежащей в ласти влияния промежутка $[-A, +A]$, при данных начальных условиях

$$2|v_P| < |v_1| + |v_2| + |u_1| + |u_2| + K + |\ln(1 - x_P^2)|. \tag{8}$$

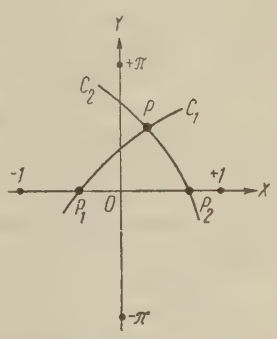


Рис. 1

Оценка (8) имеет место и в той точке M, в которой $|v_M| = \max$. Желая йти функции (2), приводящие к $\min \max |v|$, надо за счет изменения нальных данных усилить оценку (8).

Наиболее эффективное усиление неравенства (8) можно получить, положив $v_1 = v_2 = u_1 = u_2 = 0$, а так как положение точек P_1 и P_2 меняется при изменении начальных данных, мы вынуждены принять окончательно

$$u = \varphi(x) \equiv 0, \quad v = \psi(x) \equiv 0. \tag{9}$$

Решение данной задачи приводит также к выводу о том, что при условиях (9) решение системы (1) в любой точке P окрестности $y = 0$ еет по абсолютной величине наименьшее значение из всех тех значений, торые оно может принимать в этой точке при всяких иных нальных данных Коши. Полученный результат имеет не только локальный рактер относительно окрестности прямой $y = 0$, но и глобальный — для й области влияния промежутка $[-A, +A]$ при (9).

Решая задачу для соответствующего системе (1) квазилинейного уравнения с частными производными 2-го порядка, мы получили бы также нулевые начальные условия, т. е. искомая интегральная поверхность касалась бы плоскости xOy по начальной линии $y = 0$. При решении аналогичных задач для квазилинейных гиперболических уравнений 2-го порядка от факт будет иметь место во всех тех случаях, когда на основании каких-либо соображений может быть установлено, что все интегральные поверхности данного уравнения состоят сплошь из точек эллиптического типа.

* Изменение начальных условий приводит к изменению области влияния промежутка $[-A, +A]$, на что мы не обращаем внимания, так как задача решается для естности этого промежутка. Если бы система (1) была линейной, указанного обстоятельства не наблюдалось бы.

§ 3. Сформулируем новые экстремальные проблемы.

А. Пусть имеем квазилинейную систему

$$a_{11}\,u_x+a_{12}v_x+b_{11}u_y+b_{12}v_y=c_1, \qquad a_{21}u_x+a_{22}v_x+b_{21}u_y+b_{22}v_y=c_2, \qquad (I)$$

коэффициенты которой a_{ij}, b_{ij} и свободные члены c_i предполагаются в некоторой области D непрерывными функциями x, y, u, v.

Если система (I) эллиптична в любой частичной области $\Delta \in D$, то имеем следующее обобщение задачи Чебышева: какие краевые условия $u = f_1(s)$ и $v = f_2(s)$, где s — лонгальный параметр, должны быть заданы, чтобы одна из искомых функций (u или v) наименее уклонялась от нуля в Δ?

Пусть система (I) гиперболична в некоторой области D. Требуется установить, какие начальные значения $u = f_1(s)$ и $v = f_2(s)$ должны быть даны на заданной нигде не характеристической кривой L, чтобы в области $\Delta \in D$ одна из функций u или v наименее уклонялась от нуля. При этом допускаются только такие варьирования начальных функций f_1 и f_2, чтобы область влияния их целиком накрывала область Δ.

Если система (I) принадлежит в области D к параболическому типу или даже к какому-либо смешанному, то ставятся аналогичные задачи: какие должны быть заданы дополнительные условия для того, чтобы одна из искомых функций наименее уклонялась от нуля в области Δ, частичной относительно области D.

В сформулированных задачах накладываются условия непрерывности на функции f_1 и f_2 и на их первые частные производные.

В. Мы привели задачи относительно системы (I), но, конечно, задачи об установлении вида дополнительных условий, при которых искомая функция наименее уклоняется от нуля в заданной области, могут быть поставлены и для квазилинейных уравнений 2-го порядка и вообще для уравнений (и систем) различных порядков общего вида.

С. Указанные группы проблем могут быть обобщены следующим образом. Будем считать, что надо найти не только дополнительные условия, но и кривую (или кривые), на которой (или которых) они должны быть заданы с тем, чтобы искомое решение удовлетворяло требованию минимакса. На эти кривые должны быть наложены естественные ограничения, касающиеся их гладкости, нехарактеристичности и т. п., обусловленные детальной постановкой задачи и типом уравнения. Такие проблемы особенно трудны для уравнений эллиптического типа, ибо в этом случае требуется найти еще замкнутую кривую в Δ и значения искомой функции на ней, а затем решать одновременно внутреннюю и внешнюю относительно этой кривой задачи, решения которых должны быть тождественны на этой кривой. Последние задачи ставятся в настоящее время на основании совершенно других соображений ([6]).

§ 4. Во всех приведенных задачах дополнительные условия и кривые, несущие их, должны быть найдены при условии, что функция, удовлетворяющая данному дифференциальному уравнению (или системе таковых), например функция v, наименее уклоняется от нуля в данной области изменения независимых переменных Δ, что требует уточнения.

Обозначим для некоторого уравнения (или системы их) через S совокупность дополнительных условий, которая осуществляет корректную постановку задачи для данного уравнения в некоторй области изменения независимых переменных Δ. Из бесчисленного множества всех мыслимых S, очевидно, всегда можно выбрать такую S_0, которая из всех частных решений уравнения выделяет одно, удовлетворяющее некоторому наперед заданному условию. В наших задачах таким условием является выполнение принципа минимакса, который может пониматься двояко.

Пусть из всего множества функций, непрерывных вместе со всеми своими частными производными до порядка n включительно в некоторо

заданной области Δ, выделено подмножество K, каждый элемент которого v_i является решением данного уравнения с частными производными n-го порядка.

В классическом смысле функцией $v_0 \in K$, наименее уклоняющейся от нуля в области Δ, является та, для которой $\max |v_0|_{P_0} = \min$, где некоторая точка $P_0 \in \Delta$; в других же точках $P \in \Delta$ не исключается возможность того, что $|v_i|_P < |v_0|_P$.

Для некоторых классов уравнений с частными производными понятие их решений, наименее уклоняющихся от нуля, может быть усилено. Именно, назовем решение $\tilde{v}_0$ рассматриваемого в области Δ уравнения функцией, наименее уклоняющейся от нуля в этой области, если во всех точках ее $|\tilde{v}_0| < |v_i|$, где v_i — любые другие решения уравнения, отличные от $\tilde{v}_0$. Примером таких функций (с точностью до постоянного слагаемого) могут быть в окрестности начальной кривой, на которой заданы нулевые данные Коши, решения таких уравнений, все интегральные поверхности которых всюду имеют полную кривизну $\varkappa > 0$. Ясно, что решение уравнения, удовлетворяющее усиленному принципу минимакса, автоматически удовлетворяет ему в классической постановке.

§ 5. Существование решений указанных задач следует непосредственно из определения корректности постановки тех задач математической физики, относительно которых ставятся новые экстремальные проблемы, но условия, при которых данное уравнение (или система таковых) допускает решение, удовлетворяющее усиленному принципу минимакса, должны быть доказаны. То же относится и к вопросам единственности решений поставленных задач.

§ 6. Соображения, изложенные выше, приводят к большим возможностям расширения теории дифференциальных уравнений с частными производными. Действительно, если в математической физике до сих пор рассматривались в основном различные методы решения задач с заданными дополнительными условиями, то теперь возникают проблемы о предварительном установлении дополнительных условий, при выполнении которых искомое решение уравнения удовлетворяет некоторому определенному требованию (минимакса или какому-либо иному). Другими словами, если раньше теория дифференциальных уравнений была теорией физики (математической физикой), теорией описания физических процессов и явлений, то теперь (после постановки практикой новых задач, хотя бы указанного здесь типа) теория дифференциальных уравнений становится теорией предсказания и управления процессами и явлениями, описываемыми этими уравнениями.

Новосибирский институт
инженеров геодезии, аэрофотосъемки и картографии

Поступило
24 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Урмаев, Методы изыскания новых картографических проекций, М., 1947. [2] П. Л. Чебышев, а) О построении географических карт; б) Черчение географических карт. Соч., **1**, СПб, 1899. [3] Д. А. Граве, Об основных задачах математической теории построения географических карт, СПб, 1896. [4] Н. Цингер, Курс высшей геодезии, СПб, 1898. [5] В. В. Каврайский, Тр. Центр. н.-и. инст. геодез., аэрофотосъемки и картограф., в. 6 (1933). [6] И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, М., 1959.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

А. М. МОЛЧАНОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЙ И АСИМПТОТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕОРИИ НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 16 IX 1960)

В настоящее время наиболее эффективным приемом в ассимптотической теории нелинейных колебаний является метод усреднения ([1]). В предлагаемой заметке обсуждается возможность иной точки зрения на асимптотические методы — точки зрения разделения движений на быстрое и медленное (эволюционное). Как будет показано, метод усреднения, а также идейно примыкающий к нему прием исследования систем с быстро вращающимися фазами ([1,2]) являются частными случаями метода разделения движений.

Переходя к формулировке идеи разделения движений, рассмотрим параллельно системы уравнений невозмущенного движения

$$du/dt = U(u) \tag{1}$$

и возмущенного движения

$$dv/dt = U(v) + V(v), \tag{2}$$

где возмущающая функция V допускает асимптотическое разложение по степеням малого параметра $V(\varepsilon, v) = \varepsilon V_1(v) + \varepsilon^2 V_2(v) + \ldots$ Обозначим

$$u = u(w, t) \tag{3}$$

решение системы (1), удовлетворяющее начальным данным $u|_{t=0} = u(w,0) = w$.

Нетрудно показать, что решение уравнения (2) также можно записать в виде (3), но тогда нужно считать, что w не постоянно, а зависит от t — прием, аналогичный методу вариации произвольных постоянных в линейных уравнениях. Получающееся при этом уравнение для w, вообще говоря, явно содержит время. В линейном случае, в частности, могут появиться секулярные члены. Ясно, что исследование существенно упрощается, если для w получается автономное, т. е. не содержащее явно времени, уравнение. Это уравнение естественно назвать эволюционным, ибо оно описывает медленные изменения системы, не зависящие от ее основного, быстрого движения. Про систему (2) в этом случае будем говорить, что она допускает разделение движений.

Системы, допускающие разделение движений, играют среди общих систем вида (2) роль, аналогичную роли диагональных систем среди линейных. Подобно тому как систему линейных уравнений линейной заменой переменных можно привести к диагональной форме, нелинейную систему (2) можно нелинейной заменой переменных привести к форме, допускающей разделение движений. Исключением является случай вырождения, соответствующий случаю жордановой формы в линейных уравнениях.

Наша ближайшая цель — отыскание условий, при которых система допускает разделение движений. Подставляя (3) в (2), имеем

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\delta u}{\delta w}\frac{dw}{dt} = U(u) + V(u).$$

Здесь и дальше символ $\delta u/\delta w$ и аналогичные ему означают матрицу, элементы которой суть частные производные компонент вектора u по компонентам вектора w. По определению функции $u(w, t)$, ее частная производная по t равна $U(u)$. Поэтому первые члены в обеих частях равенства взаимно уничтожаются, и после умножения на $(\delta u/\delta w)^{-1}$ слева получаем:

$$dw/dt = W(w, t), \tag{4}$$

где введено обозначение

$$W = (\delta u/\delta w)^{-1} V. \tag{5}$$

По определению систем, допускающих разделение движений, правая часть в (4) не должна содержать явно время. Несложные выкладки показывают, что

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left(\frac{\delta u}{\delta w}\right)^{-1}\left[\frac{\delta V}{\delta u}U - \frac{\delta U}{\delta u}V\right]. \tag{6}$$

Поэтому необходимым и достаточным условием разделения движений является равенство

$$\frac{\delta V}{\delta u}U - \frac{\delta U}{\delta u}V = 0. \tag{7}$$

Если оно выполнено, то решение уравнения (2) дается формулой

$$v = u(w(t), t), \tag{8}$$

где $w(t)$ — решение уравнения (4), которое в этом случае приобретает вид

$$dw/dt = V(w). \tag{9}$$

Это сразу получается из равенства (5) при $t = 0$, ибо тогда $\delta u/\delta w = E$. Но так как W не зависит от t, то равенство $W = V(W)$ имеет место тождественно.

Таким образом, при выполнении условия (7) для решения уравнения (2) достаточно независимо решить уравнения (1) и (9), а затем в решение одного из этих уравнений (любого ввиду полной симметрии условия (7)) подставить вместо начальных данных (см. (8)) решение другого уравнения. Это обстоятельство представляется достаточным оправданием для введения термина «разделение движений». Заметим, что если U и V — линейные функции своего аргумента, то условие (7) есть просто условие перестановочности матриц U и V. Поэтому левая часть условия (7) является естественным обобщением понятия коммутатора на случай нелинейных операторов.

Перейдем к доказательству того факта, что заменой переменных систему (1) можно привести к форме, допускающей разделение движений. Если до сих пор малость параметра ε не играла никакой роли, то теперь она приобретает решающее значение. А именно, будет доказано существование асимптотического ряда $y = v + \varepsilon Q_1(v) + \varepsilon^2 Q_2(v) + \ldots$ такого, что уравнение для y уже допускает разделение движений. Несложные, но громоздкие выкладки показывают, что для y получается уравнение, аналогичное уравнению для v, с тем же, как и следовало ожидать, главным членом:

$$dy/dt = U(y) + \varepsilon Y_1(y) + \varepsilon^2 Y_2(y) + \ldots \tag{10}$$

Можно проверить, что коэффициент Q_n, подлежащий определению, входит в Y_n следующим образом:

$$Y_n = \tilde{Y}_n + \frac{\delta Q_n}{\delta y}U - \frac{\delta U}{\delta y}Q_n, \tag{11}$$

где $\widetilde{Y}_n$, кроме заданных функций $V_1, \ldots, V_n$, зависит только от преды дущих $Q_1, \ldots, Q_{n-1}$. $\widetilde{Y}_1$, в частности, есть просто $V_1(y)$. Поэтому при отыскании очередного Q_n $\widetilde{Y}_n$ может рассматриваться как известная функция от y. Коэффициенты Q_n мы должны подобрать так, чтобы урав нение (10) допускало разделение движений. Как мы видели выше, это равносильно требованию, чтобы функции Y_n коммутировали с U в смысле условия (7). Вводя обозначение

$$\mathcal{L}_U(Y) = \frac{\delta Y}{\delta u} U - \frac{\delta U}{\delta u} Y, \tag{12}$$

мы видим, что задача определения Q_n сводится к задаче разложения известной функции $\widetilde{Y}_n$ в сумму двух слагаемых, одно из которых при надлежит области значений линейного оператора $\mathcal{L}_U$, а другое аннули руется этим оператором

$$\widetilde{Y}_n = -\mathcal{L}_U(Q_n) + Y_n, \quad \mathcal{L}_U(Y_n) = 0. \tag{13}$$

Строго говоря, выражение (12) еще не является оператором, ибо для полного задания оператора необходимо указать его область определения. Выбор области определения диктуется набором функций $\widetilde{Y}_n$, которые не обходимо разлагать в сумму (13). Если этот выбор так или иначе произве ден, вопрос о возможности разложения (13) сводится к вопросу об отсут ствии у оператора $\mathcal{L}_U$ жордановой клетки, соответствующей нулевому соб ственному значению. Мы не будем сейчас обсуждать возможность вырож дения, а перейдем к рассмотрению одного практически важного случая, в котором можно не только доказать существование разложения, но и фак тически построить его.

Это построение основано на другой интерпретации разложения (13) — интерпретации, получающейся следующим образом. Формула (5) с каждой функцией $V(u)$ однозначно связывает функцию от w и t, являющуюся ре зультатом параллельного переноса $V(u)$ вдоль траекторий невозмущенного движения $u(w, t)$. Разложение (13) порождает среди таких функций разло жение, допускающее очень простое истолкование. Это есть разложение лю бой функции вида (5) в сумму двух: функции, интегрируемой вдоль траек торий (т. е. представимой в виде частной производной по t от функций того же вида), и функции, не меняющейся при сдвиге вдоль траектории. Тако истолкование непосредственно вытекает из формул (5), (6) и (13). Заметим, что в силу тех же формул, а также вытекающего из (3) при $t = 0$ равенства $\delta u/\delta w = E$, разложение функций вида (5) дает при подстановке $t =$ разложение (13).

Разобранная интерпретация является общей и годится всегда, а в одном важном для приложений частном случае она непосредственно приводит к эффективному решению вопроса. Это случай, когда сдвиг $\widetilde{Y}_n$ вдоль траек торий порождает почти периодическую функцию t, частоты которой не на капливаются к нулю. (Дальше имеются в виду именно такие функции.) Тогда задача сводится просто к выделению из функции ее среднего значе ния, так как нетрудно проверить, что равенство нулю среднего значения есть необходимое и достаточное условие интегрируемости (в смысле сохра нения принадлежности к классу) таких функций. Поэтому разложение функции на постоянную и функцию с нулевым средним значением совпа дает с нужным нам разложением. Не касаясь деталей выкладок, приведем окончательный результат (в нижеследующих формулах $u = u(w, t)$, а ин тегрирование по t происходит вдоль траектории, т. е. при фиксированном w)

$$Y_n(w) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left(\frac{\delta u}{\delta w}\right)^{-1} \widetilde{Y}_n(u)\, dt, \tag{14}$$

$$Q_n(w) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T (T-t) \left(\frac{\delta u}{\delta w}\right)^{-1} [\widetilde{Y}_n(u) - Y_n(u)]\, dt. \qquad (15)$$

Полученные формулы несколько упрощаются, если $\widetilde{Y}_n$ оказывается периодической функцией t. В этом случае достаточно, очевидно, брать среднее по периоду T, даже если этот период зависит от w.

Заметим, что неоднозначность в выборе Q_n (ибо к Q_n можно добавить любое слагаемое Q_n', для которого $\mathcal{L}_U(Q_n') = 0$) устранена в формуле (15) требованием, чтобы среднее от Q_n равнялось нулю. Этот произвол, не существенный для построения асимптотической теории, может иметь важное значение при исследовании сходимости асимптотических рядов. Такой способ построения Q_n может оказаться не самым удачным, хотя на первый взгляд он наиболее способствует сходимости ряда для y.

Второе замечание касается того обстоятельства, что вывод формул (14) и (15) опирался на факт почти периодичности по t подынтегрального выражения. Множитель $(\delta u/\delta w)^{-1}$ может не быть почти периодичным в случае быстро вращающихся фаз. Некоторое видоизменение вывода приводит в этом случае к формулам, аналогичным (14) и (15).

Наконец, третье замечание относится к возможности обобщения формул усреднения на непериодический случай при помощи аналитического продолжения $u(w, t)$ на комплексные значения t, так что интегрирование происходит по некоторой кривой в комплексной области, вдоль которой имеют смысл средние значения. Так, например, если $U(u)$ — линейный оператор с действительными собственными значениями, то формулы (14) и (15) дают искомое разложение при интегрировании вдоль мнимой оси t. Интересно было бы выяснить, является ли такое обобщение иллюзорным, или оно существенно расширяет круг задач (13), допускающих решение при помощи формул типа (14), (15). Пример функции $\mathrm{sh}\, t + \sin t$ является мало обнадеживающим в этом смысле.

Интересно поэтому попытаться найти прямые подходы к решению задачи разложения. К обсуждению одной из таких возможностей мы и переходим. Уравнения невозмущенного движения выглядят наиболее просто, если в качестве новых неизвестных выбрать систему первых интегралов уравнения (1). Но так как число первых интегралов на единицу меньше порядка системы, то к ним нужно присоединить еще одну независимую функцию, которую естественно называть фазовой переменной. Такие переменные во всяком случае можно выбрать в окрестности любой регулярной точки уравнения (1). Нетрудно проверить, что в этих переменных задача разложения приводит к уравнениям, допускающим интегрирование в квадратурах. Получающееся решение содержит, конечно, произвольные функции. Формально говоря, разделение движений имеет место при любом выборе этих функций. Однако эффективность асимптотического разложения существенно зависит от ограниченности коэффициентов. Требование ограниченности коэффициентов позволяет в некоторых случаях устранить произвол в выборе решения. Недостаток места не дает возможности в данной заметке более подробно обсудить этот интересный вопрос, связанный, вероятно, с вопросами сходимости асимптотических разложений.

Поступило
9 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Ю. Л. Митропольский, Асимптотические методы теории нелинейных колебаний, 1958. [2] В. М. Волосов, ДАН, **133**, № 2 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, №

МАТЕМАТИКА

Е. С. САБИНИНА

О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗА С МНОГИМИ ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 16 VII 1960)

Будем рассматривать задачу Коши в области $G\{-\infty < x < \infty, 0 < t < T\}$ для уравнения

$$\partial u/\partial t = \Delta\varphi(u), \tag{1}$$

где Δ — оператор Лапласа; $\varphi'(u) > 0$ при $0 < u < \infty$, $\varphi'(0) \geqslant 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi(u) \in C^{2+\alpha}$, с условием

$$u|_{t=0} = u_0(x), \quad x = (x_1, \ldots, x_N), \quad 0 \leqslant u_0(x) \leqslant M, \lim_{x\to\infty} u_0(x) = u_\infty. \tag{2}$$

Уравнение (1) описывает нестационарную фильтрацию газа в многомерной пористой среде. В случае одного независимого пространственного еременного это уравнение изучалось в ([1,2]).

В нашей работе вводится определение обобщенного решения задачи (1)—(2) и доказывается его единственность. В предположении, что $u_0(x) \geqslant \geqslant \delta > 0$, мы построим классическое решение задачи (1) — (2), используя два различных способа построения обобщенного решения и априорные оценки Нэша. При $u_0(x) \geqslant 0$ обобщенное решение задачи (1) — (2) получим как предел классических решений с начальной функцией $u_0(x) + \varepsilon$ при $\varepsilon \to 0$.

1. Определение обобщенного решения и его единственность. Ограниченную в G функцию $u(x, t)$ называем обобщенным решением задачи Коши (1) — (2), если существуют обобщенные производные $\partial\varphi(u)/\partial x_i$, суммируемые с квадратом в G, $\iint_G [u(x, t) - u_\infty]^2 \, dx\, dt < \infty$, и для любой непрерывно дифференцируемой функции $f(x, t)$, равной нулю вне конечной области полупространства $t \leqslant T$, выполняется равенство

$$\iint_G \left[u \frac{\partial f}{\partial t} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial\varphi(u)}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} \right] dx\, dt + \int_{-\infty}^{\infty} u_0(x) f(x, 0)\, dx = 0. \tag{3}$$

Единственность обобщенного решения задачи (1) — (2) доказывается аналогично тому, как это сделано в работе ([1]).

2. Первый способ построения обобщенного решения при $u_0(x) \geqslant \delta > 0$. Построим обобщенное решение задачи Коши (1) — (2) в предположении, что обобщенные производные $\partial\varphi(u_0)/\partial x_i$ и разности $\varphi(u_0) - \varphi(u_\infty)$ суммируемы с квадратом.

Замена переменных $\varphi(u) = v$, $u = \Phi(v)$ переводит уравнение (1) в уравнение

$$\Phi'(v)\, \partial v/\partial t = \Delta v$$

с начальным условием $v|_{t=0} = v_0(x)$, где $v_0(x) = \varphi(u_0(x))$, $v_\infty = \varphi(u_\infty)$

Пусть $v_0^h(x)$ — последовательность функций, удовлетворяющих условиям:

1) $v_0^h(x) \in C^{2+\alpha}$ в пространстве x;

2) $v_0^h(x)$ сходятся в среднем при $h \to 0$ к $v_0(x)$ вместе с производными первого порядка и $v_0^h > \alpha > 0$;

3) интеграл от квадрата производных функций $v_0^h(x)$ и $v_0^h(x)$ ограничен константой C, не зависящей от h.

Обозначим через $v^h(x, t)$ решение уравнения

$$\Phi'(v(x, t-h))\,\partial v/\partial t = \Delta v \qquad (4)$$

при $t > 0$ с условием

$$v|_{t=0} = v_0^h(x), \quad \text{где } h > 0 \text{ и } v(x, t) \equiv v_0^h(x) \text{ при } t < 0. \qquad (5)$$

Пусть G_m — область $\{-m \leqslant x_i \leqslant m,\ i = 1, \ldots, N,\ 0 \leqslant t \leqslant T\}$ и S_m^τ — область $\{-m \leqslant x_i \leqslant m,\ i = 1, \ldots, N,\ t = \tau\}$, $m = 1, 2 \ldots$. Для фиксированного $h > 0$ решение задачи (4) — (5) мы получим как предел при $m \to \infty$ решений $v_m^h(x, t)$ уравнения (4) в области с условием $v_m^h|_{t=0} = v_0^h(x)$ при $x \in S_{m-2}^0$; $v_m^h|_{t=0} = v_\infty$ при $x \in S_m^0 \setminus S_{m-1}^0$; $v_m^h|_{|x_i|=m} = v_\infty$, $i = 1, \ldots, N$; $|v_m^h|_{t=0}| < c_2$; $v_m^h|_{t=0} \in C^{2+\alpha}$ с постоянной, не зависящей от m, и $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial v_m^h}{\partial x_i}\right)^2 dx < c_1$.

Из теорем 3 и 4 работы [1] следует, что функции v_m^h существуют и принадлежат классу $C^{2+\alpha}$ в G_m с постоянной k, не зависящей от m, так как в теореме 3 норма решения в $C^{2+\alpha}$ не зависит существенно от размеров области. Отсюда следует, что множество $\{v_m^h\}$ при фиксированном h компактно в смысле $C^{2+\alpha}$ в любой конечной области из G, т. е. существует подпоследовательность, сходящаяся при $h \to 0$ к функции $v^h \in C^{2+\alpha}$. Очевидно, что v^h является решением задачи (4) — (5).

В силу принципа максимума $|v^h| \leqslant c_2$. Умножая уравнение (4), написанное для функции $v_m^h(x, t)$, на $\partial v_m^h/\partial t$ и интегрируя полученное равенство по области G, легко доказать равномерную ограниченность $v^h - v_\infty$ в норме $W_2'(G)$.

Интегрируя по частям, получим

$$\iint\limits_G \Phi'(v_m^h(x, t-h)) \left(\frac{\partial v_m^h}{\partial t}\right)^2 dx\,dt + \frac{1}{2} \int\limits_{S^T} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial v_m^h}{\partial x_i}\right)^2 dx =$$

$$= \frac{1}{2} \int\limits_{S^0} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial v_m^h}{\partial x_i}\right)^2 dx \leqslant Nc_1.$$

Кроме того,

$$v^h(x, t) - v^h(x, 0) = \int\limits_0^t \frac{\partial v^h}{\partial t}\,dt,$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} (v^h(x, t) - v_\infty)^2\,dx \leqslant 2T^2 \iint \left(\frac{\partial v^h}{\partial t}\right)^2 dx\,dt + \int\limits_{-\infty}^{\infty} (v_0^h - v_\infty)^2\,dx < c_3.$$

По теоремам вложения v^h компактны в L_2 в любой конечной области. Предельная функция v имеет обобщенные производные по x и по t,

являющиеся слабым пределом соответствующих производных функций v^h, и потому законен переход к пределу при $h \to 0$ в интегральном тождестве

$$\iint\limits_G \left(\Phi'(v^h(x, t-h)) \frac{\partial f^h}{\partial t} f + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial v^h}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx\, dt = 0.$$

Так как $v = \varphi(u)$ и $\Phi(v) = u$, то для u справедливо (3). Очевидно, что $u(x, t)$ удовлетворяет всем требованиям обобщенного решения задачи (1) — (2).

3. Второй способ построения обобщенного решения задачи (1) — (2) при $u_0(x) \geqslant \delta > 0$. Для того чтобы доказать, что построенное обобщенное решение является классическим, построим его другим путем и покажем, что оно удовлетворяет условию Гельдера при $t \geqslant t_0 > 0$. Аналогично тому как это было сделано в п. 2, можно показать, что решения u_h^m в области G_m уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varphi'(u(x, t-h)) \frac{\partial u}{\partial x_i} \right] \qquad (6)$$

с условиями

$$u_m^h|_{t=0} = \Phi(v_m^h)|_{t=0}, \quad u_m^h|_{|x_i|=m} = \Phi(v_m^h)|_{|x_i|=m}$$

компактны при фиксированном h в смысле нормы $C^{2+\alpha}$ в любой конечной области. Предельная функция u^h является решением уравнения (6) с условием $u^h|_{t=0} = u_0^h(x)$.

Согласно принципу максимума u^h равномерно ограничены по h. К функциям $u^h(x)$ применима теорема Нэша ([5]). По этой теореме все функции u^h удовлетворяют условию Гельдера при $t > t_0 > 0$ (t_0 — произвольное число) с константой, не зависящей от h. Поэтому существует подпоследовательность u^h, сходящаяся при $h \to 0$ к функции u, тоже удовлетворяющей условию Гельдера при $t > t_0$. Функция $u(x, t)$ является обобщенным решением задачи (1) — (2). В самом деле, для u_m^h справедливо равенство

$$\frac{1}{2} \iint\limits_{G_m} \left(\frac{\partial (u_m^h - u_\infty)}{\partial t} \right)^2 dx\, dt - \iint\limits_{G_m} \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\varphi'(u_m^h(x, t-h))) (u_m^h - u_\infty)\, dx\, dt = 0,$$

$$\frac{1}{2} \int\limits_{S_m^T} (u_m^h - u_\infty)^2 dx + \iint\limits_{G_m} \varphi'(u_m^h(x, t-h)) \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial u_m^h}{\partial x_i} \right)^2 dx\, dt \leqslant$$

$$\leqslant \frac{1}{2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} (u_m^h - u_\infty)^2 dx \leqslant c_4.$$

Из полученной оценки следует возможность перехода к пределу при $h \to 0$ в интегральном тождестве (3), где вместо функции $u(x, t)$ подставлено $u^h(x, t)$. В силу теоремы единственности функция $u(x, t)$ совпадает с обобщенным решением, построенным в п. 2.

4. Существование классического решения задачи (1) — (2). Покажем, что $u(x, t)$ является классическим решением задачи (1) — (2), т. е. непрерывно при $t \geqslant 0$, имеет непрерывные производные при $t > 0$, входящие в уравнение (1), и удовлетворяет этому уравнению и условию (2) в обычном смысле.

Теорема 1. *Ограниченное классическое решение задачи Коши* (1) — (2) *существует, если* $u_0(x) \geqslant \delta > 0$, *непрерывна и обобщенные производные функции* $\varphi(u_0(x))$ *и разность* $\varphi(u_0(x) - \varphi(u_\infty))$ *суммируемы с квадратом.*

Доказательство. Уравнение $\Phi'(\varphi(u))\,\partial z/\partial t = \Delta z$, где u — обобщенное решение задачи (1) — (2), удовлетворяющее условию Гельдера при $t > t_0 > 0$, имеет, как известно, классическое решение $z(x, t)$, удовлетворяющее начальному условию $z|_{t=0} = \varphi(u_0(x))$ (см., например, [4]). Легко показать, аналогично тому как это было сделано в п. 2, что функция $z - \varphi(u_\infty)$ суммируема с квадратом по области G вместе со всеми своими первыми производными. Разность $v^h - z$ удовлетворяет уравнению

$$\Phi'(v^h(x, t-h))\frac{\partial(v^h - z)}{\partial t} = \Delta(v^h - z) + \frac{\partial z}{\partial t}\widetilde{\Phi}''(\varphi(u) - v^h). \qquad (7)$$

Умножим уравнение (9) на $\alpha_m \partial(v^h - z)/\partial t$ и проинтегрируем по области G. Функция α_m бесконечно дифференцируема, равна нулю вне куба $|x_j| = m$, равна единице внутри куба $|x_j| = m - 1$, везде $0 \leqslant \alpha_m(x) \leqslant 1$, причем $\alpha_m'(x)$ и $\alpha_m''(x)/\alpha_m(x)$ ограничены равномерно по m. Интегрируя по частям (7), после элементарного преобразования получим

$$\left(1 - \frac{N\varepsilon_1}{2} - \frac{\varepsilon_2}{2}\right)\int\int \Phi'(v^h(x, t-h))\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial t}\right)^2 dx\,dt + \frac{1}{2}\int_{S^T}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 \alpha_m dx \leqslant \frac{1}{2}\int_{S^0}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 \alpha_m dx +$$

$$+ \frac{1}{2\varepsilon_1}\int\int\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 \frac{1}{\Phi'}\frac{(\partial\alpha_m/\partial x_i)^2}{\alpha_m} dx\,dt + \frac{1}{2\varepsilon_1}\int\int\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2 \frac{\widetilde{\Phi}''^2}{\Phi'}(\varphi(u) - v^h)^2 \alpha_m dx\,dt. \qquad (8)$$

Числа ε_1 и ε_2 выбираем так, чтобы был положителен коэффициент при $\int\int \Phi'\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial t}\right)^2 \alpha_m dx\,dt$. Так как $\partial(v^h - z)/\partial x_i$ суммируема с квадратом в G и интеграл

$$\int\int\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 \frac{1}{\Phi'}\frac{(\partial\alpha_m/\partial x_i)^2}{\alpha_m} dx\,dt$$

отличен от нуля лишь при $x \in S_m \setminus S_{m-1}$, то этот интеграл при $m \to \infty$ стремится к нулю. Переходя к пределу при $m \to \infty$ в (8), получим

$$\left(1 - \frac{N\varepsilon_1}{2} - \frac{\varepsilon_2}{2}\right)\int\int \Phi'(v^h)\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial t}\right)^2 dx\,dt \leqslant \frac{1}{2}\int_{S^T}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 dx + \frac{1}{2}\int_{S_0}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial(v^h - z)}{\partial x_i}\right)^2 dx\,dt + \frac{1}{2\varepsilon_2}\int\int\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2 \frac{\widetilde{\Phi}''^2}{\Phi'}(\varphi(u) - v^h)^2 dx\,dt.$$

Интегралы в правой части стремятся к нулю при $h \to 0$. Первый из них стремится к нулю в силу условий, наложенных на $v^h|_{t=0}$. Второй стремится к нулю при $h \to 0$, так как $\partial z/\partial t$ суммируема с квадратом в G и v^h стремится к $\varphi(u)$ в среднем при $h \to 0$ в любой конечной области.

Из полученных оценок следует, что $v - z = \text{const}$. Так как $v = z$ при $t = 0$, то $v \equiv z$, т. е. $u = \Phi(v)$ является классическим решением задачи (1) — (2).

В случае, когда $u_0(x) \geqslant 0$, решение задачи (1) — (2) может быть получено как предел решений с положительными начальными данными.

Автор глубоко признателен своему научному руководителю О. А. Олейник за существенную и неоднократную помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Олейник, ДАН, **113**, № 6 (1957). [2] А. С. Калашников, ДАН, **15**, № 5 (1957). [3] С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1959. [4] A. Friedman, J. Math. and Mech., 7, № 5 (1958). [5] J. Nash, Am. J. Math., **80**, № 4 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

МАТЕМАТИКА

В. Я. СТЕЦЕНКО

K-ПРАВИЛЬНЫЕ КОНУСЫ

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 X 1960)

В приложениях теории пространств с конусом к нелинейным задачам важную роль играет возможность переходить к пределу по монотонным ограниченным последовательностям. М. А. Красносельский предложил следующие определения.

Пусть в вещественном банаховом пространстве E заданы два конуса K_0 и K, где $K_0 \subset K$. Полуупорядоченность в E вводится при помощи «широкого» конуса K: $x \leqslant y$, если $y - x \in K$.

Конус K_0 называется K-правильным, если в пространстве E сходится всякая монотонно возрастающая и ограниченная (все по конусу K) последовательность элементов из «узкого» конуса K_0, т. е. если из

$$x_1 \leqslant x_2 \leqslant \ldots \leqslant x_n \leqslant \ldots \quad (x_n \in K_0,\ n = 1, 2, \ldots); \tag{1}$$

$$x_n \leqslant u_0 \in K_0 \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{2}$$

следует, что $\| x_n - x_{n+p} \| \to 0$ при $n \to \infty$.

Конус K_0 называется вполне K-правильным, если сходится всякая монотонная (по конусу K) и ограниченная по норме последовательность элементов из K_0, т. е. если из (1) и

$$\| x_n \| \leqslant M \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{3}$$

следует фундаментальность последовательности x_n.

Для случая $K = K_0$ (в этом случае K-правильность и полная K-правильность называются соответственно правильностью и полной правильностью) в [1] изучена связь между понятиями правильности, полной правильности и нормальности в смысле М. Г. Крейна [2] конуса. В частности, показано, что вполне правильные конусы правильны, а правильные нормальны. Есть примеры [1], которые показывают, что не каждый нормальный конус правилен и не каждый правильный вполне правилен.

В настоящей статье рассматривается случай $K_0 \neq K$.

1. Очевидно, правильность и полная правильность «широкого» конуса K обеспечивают соответственно K-правильность и полную K-правильность конуса K_0. Очевидно также, что всякий K-правильный (вполне K-правильный) конус K_0 обладает свойством правильности (полной правильности). Однако можно указать примеры вполне правильных конусов K_0, которые не обладают свойством K-правильности по некоторому конусу K (см. п. 2).

Отметим также, что полная правильность конуса K_0 в соединении с K-правильностью конуса K_0 не обеспечивают правильности конуса K. Соответствующий пример будет приведен ниже (п. 2).

2. По М. Г. Крейну [2], конус K называется нормальным, если существует такое $\delta > 0$, что для любых векторов $e_1, e_2 \in K$ ($\| e_1 \| = \| e_2 \| = 1$) выполняется неравенство $\| e_1 + e_2 \| \geqslant \delta$. Как известно [3], нормальность конуса эквивалентна существованию такого M, что из $\theta \leqslant x \leqslant y$ вытекает неравенство $\| x \| \leqslant M \| y \|$. В связи с этим нам представляется естественным следующее определение.

Конус K_0 называется K-нормальным, если для всех элементов $x, y \in K_0$ можно указать такое N, что из $\theta \leqslant x \leqslant y$ следует неравенство $\|x\| \leqslant N\|y\|$.

Ниже через $K_0\langle v, w\rangle$ обозначается множество таких элементов $x \in K_0$, что $v \leqslant x \leqslant w$.

Теорема 1. (И. А. Бахтин ([4])). *Для того чтобы конус K_0 был K-нормальным, необходимо и достаточно, чтобы все множества $K_0\langle\theta, u_0\rangle$ $(u_0 \in K_0)$ были ограничены.*

Из определения K-нормальности следует, что всякий K-нормальный конус K_0 является нормальным. Обратное заключение неверно.

Рассмотрим, например, в пространстве l_2 множество K_0 числовых последовательностей $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots)$, у которых $x_1 \geqslant 0$ и $0 \leqslant x_n \leqslant x_1$ $(n = 2, 3, \ldots)$, и в качестве множества K возьмем все элементы $y = (y_1, y_2, \ldots, y_n, \ldots) \in l_2$, для которых $y_1 \geqslant 0$, $-\infty < y_i \leqslant y_1$ $(i = 2, 3, \ldots)$. Нетрудно доказать, что K_0 и K — конусы в l_2, причем $K_0 \subset K$.

Конус K_0 является частью вполне правильного конуса неотрицательных последовательностей из l_2, а поэтому K_0 вполне правилен, а значит, и нормален. Элементы $x_1 = (1, 0, 0, \ldots)$, $x_2 = (1, 1, 0, \ldots)$, $x_3 = (1, 1, 1, \ldots)$, ... принадлежат K_0 и ограничены сверху (по конусу K) элементом $u = (1, 0, 0, \ldots)$. Однако $\|x_n\| = \sqrt{n} = \sqrt{n}\|u\|$ и неравенство $\|x_n\| \leqslant N\|u\|$ не выполняется ни при каком N. Итак, K_0 не обладает свойством K-нормальности.

Очевидно, что если «широкий» конус K нормален, то конус K_0 будет K-нормальным. Однако из K-нормальности конуса K_0 не всегда следует нормальность «широкого» конуса. Например, если конус K_0' конечномерен, то он будет K-нормальным и даже K-правильным по любому конусу K.

Теорема 2*. *Всякий K-правильный конус K_0 является K-нормальным.*

Допустим противное. Тогда найдутся такие последовательности u_n и x_n (обе из K_0), что

$$x_n \leqslant u_n \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{4}$$

и в то же время

$$\|x_n\| \geqslant n^2\|u_n\|. \tag{5}$$

Рассмотрим ряд $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{u_n}{\|x_n\|}$. В силу (5) этот ряд сходится. Обозначим его сумму через v_0. Очевидно, $v_0 \in K_0$. Из неравенств (4) следует $\frac{x_n}{\|x_n\|} \leqslant \frac{u_n}{\|x_n\|}$, и поэтому $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x_n}{\|x_n\|} \leqslant v_0$.

Рассмотрим последовательность $y_n = \sum_{k=1}^{n} \frac{x_k}{\|x_k\|}$. Очевидно, $y_n \in K_0$ $(n = 1, 2, \ldots)$ и $y_1 \leqslant y_2 \leqslant \ldots \leqslant y_n \leqslant \ldots \leqslant v_0$. Поэтому, в силу K-правильности конуса K_0, y_n сильно сходится, что невозможно, ибо $\|y_{n+1} - y_n\| = 1$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Полученное противоречие доказывает теорему.

Из доказанной теоремы следует, что конус K_0, рассмотренный выше, не является K-правильным.

3. Как уже отмечалось выше, из полной правильности конуса K вытекает его правильность. Для произвольных вполне K-правильных конусов не удалось доказать их K-правильность и даже K-нормальность. Имеют место более слабые утверждения.

---

* М. А. Красносельскому принадлежит другое доказательство этой теоремы.

Теорема 3. *Если конус K_0 вполне K-правилен и K-нормален, то он K-правилен.*

Теорема 4. *Если конус K_0 вполне K-правилен, то он нормален.*

Теорема 5. *Пусть для любой монотонной ограниченной по норме последовательности $x_n \in K$: $x_1 \leqslant x_2 \leqslant x_3 \leqslant \ldots$ можно указать такой элемент u_0, что $x_n + u_0 \in K_0$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Тогда из полной K-правильности конуса K_0 следует его K-правильность.*

4. Рассмотрим вопрос о том, при каких дополнительных условиях из K-правильности следует полная K-правильность.

Теорема 6. *Пусть K-правильный конус K_0 телесен. Тогда K_0 есть вполне K-правильный конус.*

Теорема 7. *K-правильный конус K_0 вполне K-правилен, если конус K нормален, а пространство E слабо полно.*

5. Рассмотрим теперь дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x) \tag{6}$$

в банаховом пространстве E, полуупорядоченном при помощи некоторого конуса K. Оператор $f(t, x)$ предполагается непрерывным по совокупности переменных. Как показал Бурбаки ([5]), из непрерывности $f(t, x)$ не вытекает теорема существования (т. е. теорема Пеано в общей форме для уравнений в банаховых пространствах неверна). В связи с этим возникает вопрос о дополнительных свойствах, которыми должен обладать оператор $f(t, x)$, чтобы для уравнения (6) была справедлива теорема существования. Оказывается, что ряд достаточных условий может быть сформулирован в терминах пространств с конусом, если воспользоваться понятиями правильности или полной правильности конуса.

Как и выше, K_0 и K — конусы в E, причем $K_0 \subset K$. Будем предполагать, что оператор $f(t, x)$ определен и непрерывен на топологическом произведении отрезка $[0, a]$ и множества $K_0 \langle \theta, v_0 \rangle$. Пусть $f(t, x) \in K_0$ и $f(t, x) \leqslant b(x) v_0$ при $t \in [0, a]$, $x \in K_0 \langle \theta, v_0 \rangle$.

Теорема 8. *Пусть оператор $f(t, x)$ при $t \in [0, a]$ монотонен на $K_0 \langle \theta, v_0 \rangle$: из $x \leqslant y$ следует $f(t, x) \leqslant f(t, y)$. Пусть конус K_0 обладает свойством K-правильности. Тогда уравнение* (6) *имеет решение $x(t)$, определенное на некотором отрезке $[0, \delta] \subset [0, a]$ и удовлетворяющее начальному условию $x(0) = x_0$, где $x_0 \in K \langle \theta, \gamma v_0 \rangle$ $(\gamma < 1)$.*

Решение $x(t)$ может быть получено методом последовательных приближений:

$$x_{n+1}(t) = x_0 + \int_0^t f[s, x_n(s)]\, ds \quad (t \in [0, \delta], n = 0, 1, 2, \ldots), \quad x_0(t) \equiv x_0.$$

Теорема 8 остается верной, если вместо K-правильности конуса K_0 потребовать его полную K-правильность, а от оператора $f(t, x)$ потребовать дополнительно, чтобы выполнялось неравенство:

$$\sup \| f(t, x) \| < \infty \quad (t \in [0, a], \ x \in K_0 \langle \theta, v_0 \rangle).$$

По обычным схемам ([6]) теорема 8 может быть иллюстрирована приложениями к интегро-дифференциальным уравнениям.

Автор выражает сердечную признательность М. А. Красносельскому за постановку задач и советы.

Воронежский государственный университет

Поступило 30 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Красносельский, ДАН, **135**, № 2 (1960). [2] М. Г. Крейн, М. А. Рутман УМН, **3**, в. 1 (23) (1948). [3] И. А. Бахтин, Тр. семинара по функциональн. анализу, Воронежск. гос. унив., в. 6 (1958). [4] И. А. Бахтин, Диссертация, Воронежск. гос. унив., 1958. [5] N. Bourbaki, Elements de Mathématique, p. I, L. IV, ch. IV, Paris, 1951. [6] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональн. анализу, Воронежск. гос. унив., в. 8 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

О. Б. ЛУПАНОВ

О РЕАЛИЗАЦИИ ФУНКЦИЙ АЛГЕБРЫ ЛОГИКИ ФОРМУЛАМИ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЛУБИНЫ В БАЗИСЕ &, $\vee$, $^-$

(Представлено академиком М. В. Келдышем 5 VIII 1960)

Важное место в математической проблематике кибернетики занимает изучение асимптотических закономерностей сложности управляющих систем ([1]). «Мощность» или «производительность» того или иного типа управляющих систем может определяться сложностью наилучшей реализации посредством этих систем функций определенного класса. В настоящей заметке рассматриваются формулы ограниченной глубины в базисе &, $\vee$, $^-$, включающие дизъюнктивные и конъюнктивные нормальные формы ([2,3]) и их обобщения, и показывается, что с точки зрения асимптотики функции Шеннона ([4,5]) формулы глубины 3 эквивалентны формулам любой большей глубины (формулы глубины 2, т. е. нормальные формы, этим свойством не обладают).

Определим по индукции некоторые специальные классы формул, являющиеся обобщениями дизъюнктивных и конъюнктивных нормальных форм.

Класс $A^0_\vee = A^0_\&$ состоит из формул

$$x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_n, \ldots$$

Класс $A^k_\vee$ определяется следующим образом:

1) $A^{k-1}_\& \subseteq A^k_\vee$;

2) если $F_1 \in A^k_\vee$, $F_2 \in A^k_\vee$, то $(F_1 \vee F_2) \in A^k_\vee$;

3) класс $A^k_\vee$ не содержит никаких других формул, кроме предусмотренных пп. 1) и 2).

Класс $A^k_\&$ определяется двойственным образом ([2]).

Пусть далее

$$A^\infty = \bigcup_{k=0}^{\infty} A^k_\vee$$

(очевидно, что $\bigcup_{k=0}^{\infty} A^k_\vee = \bigcup_{k=0}^{\infty} A^k_\&$).

Например,

$$(((x_1 \& x_2) \vee (\bar{x}_1 \& x_3)) \vee x_4) \in A^2_\vee;$$

$$((((x_1 \vee (x_2 \& x_3)) \& x_4) \vee \bar{x}_5) \& (\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2)) \in A^5_\&. \qquad (1)$$

Введем обычным образом функции Шеннона. Пусть $L^k_\xi(f)$ (соответственно $L^k_\xi(n)$) — наименьшее число символов переменных, достаточное для реализации функции f (соответственно любой функции алгебры логики от n аргументов) формулой из класса A^k_ξ ($k = 2, 3, \ldots$; $\xi = \vee, \&$

или $k = \infty$ и ξ — пустой символ). В силу принципа двойственности

$$L^k_{\vee}(n) = L^k_{\&}(n).$$

Это общее значение обозначим через $L^k(n)$.

При определенной так функции Шеннона (где число скобок не влияет на сложность формулы) по существу $A^2_{\vee}$ есть класс дизъюнктивных нормальных форм, $A^2_{\&}$ — класс конъюнктивных нормальных форм, $A^3_{\vee}$ — класс «сумм произведений сумм» переменных или их отрицаний ([6]) и т. д. В этом смысле формулы (1) «эквивалентны» формулам

$$x_1x_2 \vee \bar{x}_1x_3 \vee x_4; \quad ((x_1 \vee x_2x_3)\, x_4 \vee \bar{x}_5)\,(\bar{x}_1 \vee \bar{x}_2).$$

Легко видеть, что

$$L^2(n) \geqslant L^3(n) \geqslant \ldots \geqslant L^k(n) \geqslant \ldots \geqslant L^{\infty}(n).$$

Теорема *. *При* $k \geqslant 3$

$$L^k(n) \sim \frac{2^n}{\log_2 n},$$

причем для любого $\varepsilon > 0$ *доля функций* f *от аргументов* $x_1, \ldots, x_n$, *для которых*

$$\min\left(L^k_{\vee}(f), L^k_{\&}(f)\right) \leqslant (1-\varepsilon)\,\frac{2^n}{\log_2 n},$$

стремится к нулю с ростом n.

Этот результат является в определенном смысле окончательным, поскольку, как известно, при $n \geqslant 2$

$$L^2(n) = n \cdot 2^{n-2}.$$

Доказательство теоремы, ввиду того, что $L^{\infty}(f) \leqslant (1-\varepsilon)\,2^n/\log_2 n$, состоит в указании метода построения для каждой функции $f(x_1, \ldots, x_n)$ алгебры логики формулы из $A^3_{\vee}$ для нее, содержащей асимптотически не более $2^n/\log_2 n$ символов переменных. Этот метод позволяет для почти всех функций строить асимптотически наилучшие формулы из $A^k_{\vee}$ ($k \geqslant 3$), так как $A^3_{\vee} \subset A^k_{\vee}$.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
2 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Яблонский, Сборн. Пробл. кибернетики, в. 2, 7 (1959). [2] Д. Гильберт, В. Аккерман, Основы теоретической логики, ИЛ, 1947. [3] С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958). [4] J. Riordan, C. E. Shannon, J. Math. and Phys., **21**, № 2, 83 (1942). [5] C. E. Shannon, Bell Syst. Techn. J., **28**, № 1, 59 (1949). [6] S. Abhyankar, Trans. IRE, EC-7, № 4, 268 (1958). [7] C. E. Shannon, Trans. Am. Inst. Electr. Eng., **57**, 713 (1938). [8] О. Б. Лупанов, ДАН, **128**, № 3, 464 (1959). [9] О. Б. Лупанов, Сборн. Пробл. кибернетики, в. 3, 61 (1960).

* В терминах контактных параллельно-последовательных схем Шеннон показал ([7]), что $L^{\infty}(n) \leqslant 3 \cdot 2^{n-1} - 2$, а Риордан и Шеннон ([4]), что для любого $\varepsilon > 0$ доля функций f от аргументов $x_1, \ldots, x_n$, для которых $L^{\infty}(f) \leqslant (1-\varepsilon)\,2^n/\log_2 n$ стремится к нулю с ростом n, и, следовательно, $L^{\infty}(n) \geqslant 2^n/\log_2 n$. Автор показал ([8,9]), что $L^{\infty}(n) \sim 2^n/\log_2 n$ и что ([8]) $L^4(n) \sim 2^n/\log_2 n$.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

В. Л. МУРСКИЙ

ОБ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ КОНТАКТНО-ВЕНТИЛЬНЫХ СХЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 9 VIII 1960)

В заметке ([1]) рассматривались эквивалентные преобразования контактных схем путем замены подсхем на эквивалентные (определение контактной схемы см., например, в ([2])). Пара эквивалентных схем A и B задает правило $A \leftrightarrow B$, согласно которому в любой схеме можно подсхему, получающуюся из A некоторым переименованием букв, заменить подсхемой, получающейся из B тем же переименованием букв, и наоборот. В настоящей заметке с подобной точки зрения рассматривается класс контактно-вентильных схем. Оказывается, что теорема 3 из ([1]), согласно которой не существует конечной полной * системы правил преобразований контактных схем **, не остается справедливой при переходе к контактно-вентильным схемам.

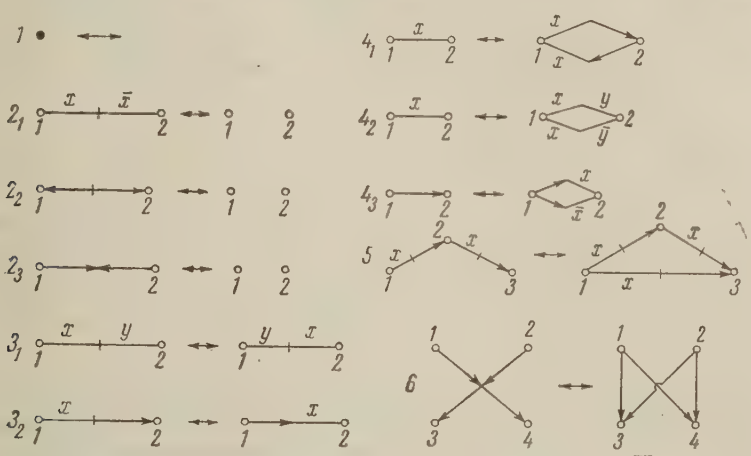


Рис. 1. Правила системы Г. Полюса обозначены кружками; соответствие между полюсами устанавливается нумерацией их; схемы в правиле 1 бесполюсные; правая часть 1 — пустая схема

Будем называть две контактно-вентильные схемы **эквивалентными** (при определенном взаимно-однозначном соответствии между полюсами), если для каждой упорядоченной пары (a, b) полюсов одной из этих схем проводимость во второй схеме от полюса, соответствующего a, к полюсу, соответствующему b, равна проводимости в первой схеме от a к b. Будем, далее, называть две схемы **эквивалентными относительно системы правил** α, или просто α-**эквивалентными**, если их можно получить друг из друга, применяя правила системы α.

Пусть Г — система правил 1 — 6 (рис. 1).

* Т. е. позволяющей переводить любую схему в любую ей эквивалентную.
** Если при применении правил допускать только переименование букв.

Теорема. *Любые две эквивалентные контактно-вентильные схемы* Γ*-эквивалентны.*

Обозначим через X_n множество $\{x_1, \ldots, x_n\}$ различных переменных. Будем называть элементарной неориентированной X_n-цепью подсхему, состоящую из n последовательно соединенных контактов $x_1^{\sigma_1}, x_2^{\sigma_2}, \ldots, x_n^{\sigma_n}$ ($\sigma_i = 0$ или 1). Присоединяя к этим контактам последовательно (в любом месте) вентиль, получим элементарную ориентированную X_n-цепь. Элементарные цепи, полученные друг из друга перестановкой контактов и вентилей *, мы не будем различать **.

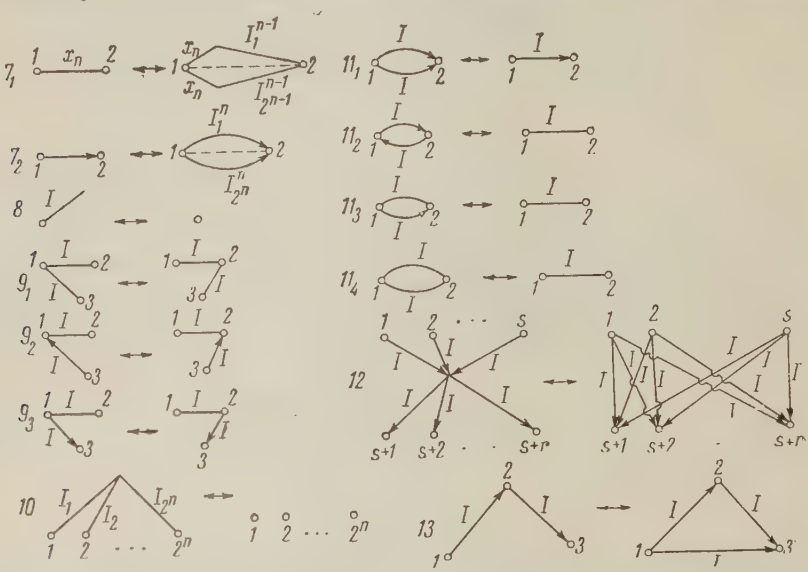


Рис. 2. «Выводимые» правила 7—13. Буква I означает произвольную конъюнкцию вида $x_1^{\sigma_1} \ldots x_k^{\sigma_k}$, I_1^m, I_2^m, ..., $I_{2^m}^m$ — всевозможные различные конъюнкции вида $x_1^{\sigma_1} \ldots x_m^{\sigma_m}$. В правой части правила 12 каждый «входной» полюс непосредственно соединен элементарной ориентированной цепью с каждым «выходным» полюсом

Элементарные цепи будут обозначаться конъюнкциями $x_1^{\sigma_1} \ldots x_n^{\sigma_n}$, приписанными ребрам (или для ориентированных цепей — ориентированным ребрам). Пусть A — X_n-схема, т. е. схема над алфавитом $\{x_1, \ldots, x_n, \bar{x}_1, \ldots, \bar{x}_n\}$. Пусть $a_1, \ldots, a_k$ — полюса схемы A. Рассмотрим X_n-схему B с полюсами $a_1, \ldots, a_k$, имеющую следующий вид: для каждой упорядоченной пары (a_i, a_j) различных полюсов и каждого набора $(\sigma_1, \ldots, \sigma_n)$ нулей и единиц таких, что проводимость от a_i к a_j равна 1 при $x_1 = \sigma_1, \ldots, x_n = \sigma_n$, схема B содержит элементарную ориентированную X_n-цепь, идущую от a_i к a_j*** и содержащую контакты $x_1^{\sigma_1}, \ldots, x_n^{\sigma_n}$. Схему B назовем каноническим видом X_n-схемы A. B эквивалентна A, поэтому сформулированная теорема вытекает из следующей леммы.

Лемма 1. *Всякую X_n-схему A можно преобразованиями системы* Γ *привести к каноническому виду B.*

Будем называть элементарной X_n-схемой X_n-схему, полученную из некоторой сети с ориентированными и неориентированными ребрами путем приписывания каждому ребру сети (одной и той же) конъюнкции $x_1^{\sigma_1} \ldots x_n^{\sigma_n}$. Лемма 1 о приведении к каноническому виду следует из лемм 2 и 3.

* Без изменения ориентации вентиля.

** Такие цепи переводятся друг в друга правилами 3_1 и 3_2.

*** Т. е. концы цепи суть a_i и a_j, а вентиль ее ориентирован от a_i к a_j.

Лемма 2. *Всякая X_n-схема A Г-эквивалентна некоторой схеме B, образованной путем склеивания в полюсах нескольких элементарных X_n-схем (с теми же полюсами, что и A).*

Лемма 3. *Всякую элементарную X_n-схему можно преобразованиями системы Г привести к каноническому виду.*

Для доказательства этих лемм потребуются некоторые правила, являющиеся следствиями правил Г. Это правила 7—13 (рис. 2). Доказательства «выводимости» этих правил из правил Г мы опускаем *.

Доказательство леммы 2. Заменим каждый контакт и вентиль данной схемы A по правилам 7_1, 7_2 параллельно соединенными элемен-

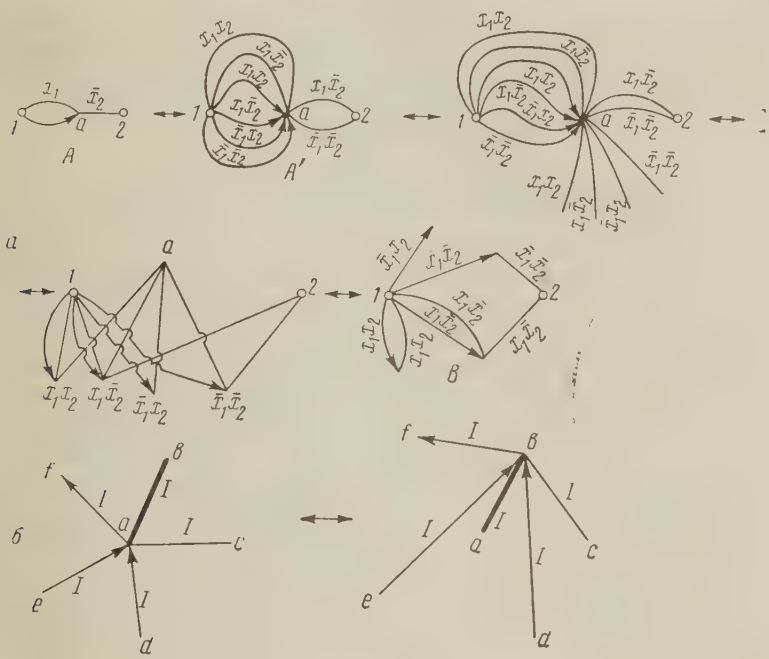


Рис. 3

тарными X_n-цепями. Пусть a — не являющаяся полюсом вершина полученной схемы A', в которой соприкасаются элементарные цепи, соответствующие различным конъюнкциям. Пристроим к a по правилу 8 все 2^n элементарных неориентированных X_n-цепей (см. пример на рис. 3*а*, там $n = 2$). Затем каждую элементарную цепь схемы A', имеющую своим концом точку a, «перекинем» по правилам 9_1, 9_2 или 9_3 на другой конец соответствующей пристроенной цепи. Оставшуюся «звезду» с центром в a удалим по правилу 10. В полученной схеме A'' число таких внутренних вершин, которые являются концами цепей с неодинаковыми конъюнкциями, на 1 меньше, чем в A'. Поэтому, проводя такой же процесс достаточно большое число раз, получим требуемую схему B.

Доказательство леммы 3. Пусть дана элементарная X_n-схема, и a — точка соприкосновения элементарных X_n-цепей этой схемы, не являющаяся полюсом. Рассмотрим цепи, образующие звезду вершины a. Последовательно применяя правила 11_1, 11_2, 11_3, 11_4, можно устранить из звезды параллельные цепи. После этого: если в звезде все цепи ориентированные, заменяем ее по правилу 12; если есть неориентированная цепь, то, применяя правила 9_1, 9_2 и 9_3, «перебрасываем» из звезды все остальные элементарные цепи (рис. 3*б*), после чего оставшаяся цепь

* Полные доказательства теоремы настоящей заметки и теорем из [1] будут опубликованы в сб. «Проблемы кибернетики», вып. 5.

удаляется с помощью 8. Повторив такой процесс достаточное число раз, получим элементарную X_n-схему, в которой элементарные цепи соприкасаются только в полюсах. Для получения канонического вида остается только: устранить параллельные элементарные цепи, затем каждую неориентированную цепь заменить по правилу 11_2 парой ориентированных; перебрать все упорядоченные пары различных полюсов и, если от первого полюса некоторой пары ко второму проводимость отлична от 0, но первый полюс не соединен со вторым непосредственно элементарной ориентированной цепью, ввести такую цепь, последовательно применяя правило 13; наконец, удалить по правилу 1 изолированные внутренние вершины.

Поступило
2 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Мурский, ДАН, 127, № 2, 262 (1959). [2] С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 5 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГИДРОМЕХАНИКА

В. И. ИЛЬИЧЕВ

О ЧАСТОТЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАВИТАЦИОННЫХ КАВЕРН В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ И СПУТНЫХ ТЕЧЕНИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 30 VI 1960)

Экспериментальные исследования К. К. Шальнева ([1]), Кнаппа ([2]) и Дейли ([3]) позволяют заключить, что возникновение, рост и захлопывание кавитационных каверн в турбулентных пограничных слоях и спутных течениях связано с пульсациями давления в турбулентном течении. Используя этот вывод, можно представить себе следующую схему динамики кавитационных каверн в турбулентном течении: в некоторый момент времени в область разрежения, возникающего вследствие пульсаций давления, попадает зародыш, для которого величина критического давления $P_к$ больше P. Пузырек растет, пока величина $P_к - P$ остается положительной. Попав в область повышенного давления, пузырек захлопывается. Таким образом, частота возникновения кавитационных каверн определяется частотой появления областей разрежения, давление в которых ниже некоторого критического уровня давления, а также и вероятностью попадания в область локального понижения давления зародыша кавитации с этим уровнем критического давления.

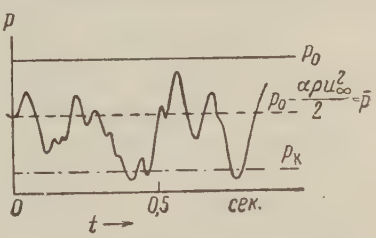


Рис. 1. Распределение давлений в исследуемом объеме жидкости. P_0 — гидростатическое давление; $P_к$ — критическое давление кавитации; $\bar{P} = P_0 - \alpha\rho u_\infty^2 / 2$ — среднее давление в элементарном объеме жидкости; α — коэффициент разрежения; ρ — плотность жидкости; u_∞ — скорость жидкости на бесконечности

В дальнейшем для упрощения задачи будем предполагать, что в рассматриваемой жидкости плотность зародышей велика, что жидкость однородна по прочности и что любой объем ее можно характеризовать критическим давлением $P_к$, при достижении которого в жидкости образуется кавитационная каверна. Такая кавитационная каверна может состоять и из нескольких газовых или паровых пузырьков, динамика которых связана с одним и тем же выбросом давления. Предположим также, что образовавшиеся воздушные пузырьки не оказывают существенного влияния на характеристики турбулентного течения.

Приняв во внимание сделанные предположения, задачу о частоте образования кавитационных каверн сформулируем следующим образом: требуется определить частоту образования кавитационных каверн в некотором объеме турбулентного течения Δv_i, равном объему корреляции течения, в случае совпадения этой частоты с частотой понижения давления до уровня критического давления $P_к$. Принятые обозначения давлений в исследуемом объеме турбулентного течения поясняются рис. 1. Сформу-

лированная задача аналогична задаче, решенной Райсом ([4]) для частоты N_i превышений выбросов электрического шума с амплитудами A, распределенными по нормальному закону, над некоторым фиксированным уровнем $A_к$.

Результат, полученный Райсом, можно представить в виде

$$N_i = \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{(A_к - \overline{A})^2}{2\sigma^2} \right] \left\{ \int_0^\infty \Phi(\omega)\, \omega^2 d\omega \Big/ \int_0^\infty \Phi(\omega)\, d\omega - \overline{A}^2 \right\}^{1/2}, \qquad (1)$$

где ω — круговая частоты; $\Phi(\omega)$ — спектральная плотность случайной величины A; σ — среднеквадратичное отклонение; $\overline{A}$ — среднее значение случайной величины A. Фигурная скобка в формуле (1) представляет среднеквадратичную круговую частоту случайного процесса.

Поскольку пульсации давления в турбулентном течении можно считать распределенными по нормальному закону ([5]):

$$W(P) = \frac{1}{\sigma(\mathrm{Re})\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(P - \overline{P})^2}{2\sigma^2} \right];$$

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \mathrm{Re} < \mathrm{Re}_1 = u_1 l / \nu, \\ k\rho (u_\infty - u_1)^2, & \mathrm{Re} > \mathrm{Re}_1, \end{cases} \qquad (2)$$

где u_1 — критическая скорость (при $u > u_1$ течение турбулентно); k — постоянная; l — характерный размер тела; ν — кинематическая вязкость; Re — число Рейнольдса, то формулу (1) можно использовать для вычисления частоты образования кавитационных каверн в объеме, равном объему корреляции. Для того чтобы отыскать общее число кавитационных каверн, образующихся около обтекаемого тела в течение 1 сек., необходимо просуммировать значения N_i по всем элементарным объемам Δv_i, учитывая, что величины среднего разрежения $\overline{P}_i = P_0 - \alpha\rho u_\infty^2 / 2$ и среднеквадратичного отклонения $\sigma_i(\mathrm{Re})$ зависят от места расположения элементарного объема Δv_i:

$$N_v = \sum_{n=i}^{v_i} \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{(P_к - \overline{P}_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \left\{ \int_0^\infty \Phi_i(\omega)\, \omega^2 d\omega \Big/ \int_0^\infty \Phi_i(\omega)\, d\omega - \overline{P}_i^2 \right\}^{1/2}. \qquad (3)$$

Формулу (1) можно проверить, сопоставив ее с экспериментальными данными работы ([1]). В этой работе под кавитационной каверной подразумевается скопление газовых пузырьков в вихре, срывающемся с круглого цилиндра. Поэтому определим среднеквадратичную частоту пульсаций давления в формуле (1) как среднеквадратичную частоту образования вихрей около цилиндра, опуская пульсации малых масштабов. Известно, что при $\mathrm{Re} = 10^3 \div 10^5$ за круглым цилиндром образуется дорожка Бьенара — Кармана, и процесс образования вихрей при постоянной скорости течения близок к периодическому, вследствие чего среднеквадратичная частота процесса близка к средней и зависимость среднеквадратичной частоты от скорости течения на бесконечности u_∞ и диаметра цилиндра l можно представить в виде

$$\sqrt{\overline{\omega}^2} \approx 2\pi (0{,}18 \div 0{,}22)\, u_\infty / l, \qquad (4)$$

где $0{,}18 \div 0{,}22$ — число Струхаля St для вихрей, срывающихся с круглого цилиндра ([6]).

Подставляя в формулу (1) выражения для среднего давления в выбранном элементарном объеме для среднеквадратичного отклонения давления

и для среднеквадратичной круговой частоты, получаем

$$N_i (0{,}18 \div 0{,}22)\frac{u_\infty}{l}\exp\left[-\left(\frac{P_0 - P_к}{\rho (u_\infty - u_1)^2} - \frac{\alpha u_\infty^2}{2(u_\infty - u_1)^2}\right)^2 \Big/ 2k^2\right] \quad \text{при } \mathrm{Re} > \mathrm{Re}_1. \tag{5}$$

Для круглого цилиндра критическое число Рейнольдса $\mathrm{Re}_1 = 50$. Величина $(P_0 - P_к)/{}^1\!/_2\rho(u_\infty - u_1)^2 = Q$, т. е. числу кавитации. При $u_\infty \gg u_1$ эта запись тождественна принятой в литературе по гидродинамике.

Формулу (5) можно записать и в другом виде:

$$N_i = (0{,}18 \div 0{,}22)\frac{u_\infty}{l}\exp\left[-\frac{(Q-\alpha)^2}{8k^2}\right] \quad \text{при } \mathrm{Re} > 50,\ u_\infty \gg u_1. \tag{6}$$

Из формул (4) и (5) можно найти зависимость числа St кавитационных каверн от параметров потока и формы обтекаемого тела

$$\mathrm{St} = \frac{Nl}{u_\infty} = (0{,}18 \div 0{,}22)\exp\left[-\frac{(Q-\alpha)^2}{8k^2}\right] \quad \text{при } \mathrm{Re} > 50,\ u_\infty \gg u_1. \tag{7}$$

В формулы (6) и (7) входят постоянные α и k. Величину коэффициента разрежения α определим для точки образования вихрей (точки отрыва турбулентного пограничного слоя от стенки круглого цилиндра) из экспериментально найденного (7) распределения давления около круглого цилиндра при $\mathrm{Re} = 10^5 \div 10^6$: $\alpha = 2{,}00 \div 2{,}1$. Величина коэффициента пропорциональности между среднеквадратичным отклонением давления и скоростью течения в потоке k принималась равной 0,58. Она была получена Бетчелором (5) для случая изотропной турбулентности. Очевидно, что величина среднеквадратичного отклонения давления в пограничном слое будет $\geqslant 0{,}58$.

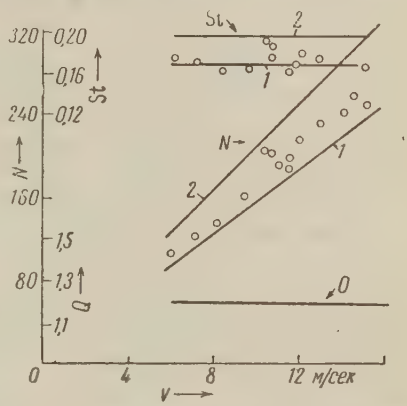


Рис. 2. Зависимость числа кавитационных каверн N и числа Струхаля кавитационных каверн St от скорости течения v при постоянном числе кавитации Q. Точки — экспериментальные данные работы (1). Линии — теоретически найденные значения N и St кавитационных каверн для двух значений числа Струхаля вихрей 0,18 (*1*) и 0,22 (*2*)

В формулы (6) и (7) входит скорость потока на бесконечности в безграничной среде. Опыты К. К. Шальнева проводились с использованием гидродинамической трубы, поэтому при сравнении теоретических и экспериментальных данных нужно учитывать поправку на влияние границ. Так как скорость потока u в работе (1) определяется как средняя скорость для всего живого сечения гидродинамической трубы в отсутствие модели, то при расчете частоты образования кавитационных каверн по формуле (6) нужно принимать $u_\infty = 1{,}17\,u$, а при вычислении по формуле (7) числа St кавитационных каверн $u_\infty = 1{,}26u$. Эти поправки определялись К. К. Шальневым экспериментально.

На рис. 2 результаты расчета частоты образования кавитационных каверн и числа St их сравниваются с экспериментальными данными работы (1). Зависимость St кавитационных каверн от числа кавитации Q приведена на рис. 3. Расчет числа кавитационных каверн проводился по формуле (7).

Обычно в гидродинамике для моделирования кавитационных явлений используют число кавитации. Формулы (1) —(7) показывают, что сохранение постоянства числа кавитации еще не обеспечивает подобия частот образования кавитационных каверн, поскольку число их зависит также от размера обтекаемого тела и через коэффициенты среднеквадратичного от-

клонения давления, среднего разрежения и среднеквадратичной частоты пульсаций — от числа Рейнольдса. Таким образом, для достижения подобия частот образования кавитационных каверн должно сохраняться постоянство числа кавитации, числа Рейнольдса и числа Струхаля.

Рассмотрим масштабный эффект, наблюдаемый при моделировании по числу кавитации критической скорости возникновения кавитации. Если за критическую скорость кавитации принять скорость, начиная с которой число кавитационных каверн резко возрастает, то ее можно определить из соотношения

$$\{(P_0 - P_к)/\rho(u_к - u_1)^2 - \alpha u_к^2/2(u_к - u_1)^2\}^2 = 2k^2a^2, \qquad (8)$$

где a — некоторая условно выбранная постоянная. Формула, определяющая $u_к$, запишется в виде

$$u_к = \frac{1{,}4kau_1(\mathrm{Re})}{\alpha(\mathrm{Re})/2+1{,}4ka} + \left\{\frac{P_0 - P_к}{\rho(\alpha(\mathrm{Re})/2+1{,}4ka)} - \frac{0{,}7ka\alpha u_1^2(\mathrm{Re})}{(\alpha(\mathrm{Re})/2+1{,}4ka)^2}\right\}^{1/2}, \qquad (9)$$

где $u_1 = \mathrm{Re}_1\nu/l$. Из формулы (9) можно заключить, что увеличение размеров цилиндра приводит к уменьшению критической скорости возникновения кавитации (масштабный эффект).

Выше мы рассмотрели применение формулы (1) к случаю срывной кавитации на круглом цилиндре, однако она может быть применена и к случаю пограничной кавитации. Для этого необходимо лишь надлежащим образом определить среднеквадратичную частоту пульсаций давления. Используя данные теории локально изотропной турбулентности Колмогорова — Обухова, можно показать, что величина среднеквадратичной частоты крупномасштабных пульсаций давления пропорциональна u_∞/l. Тогда для частоты образования каверн при пограничной кавитации должна быть справедлива формула

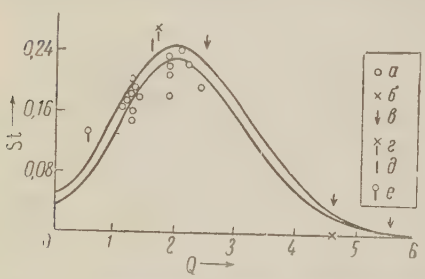


Рис. 3. Зависимость числа St кавитационных каверн от числа кавитации Q. $а$ — экспериментальные данные работы [1]; $б$ — отсутствие кавитации по данным работы [7]; $в$ — первые звуковые признаки кавитации [7]; $г$ — прерывистые, заметные визуально каверны [7]; $д$ — скачок сопротивления обтеканию [7]; $е$ — отрывное обтекание [7]

$$N \sim \frac{u_\infty}{l}\exp\left[-\frac{(Q-\alpha)^2}{8k^2}\right]. \qquad (10)$$

Эта формула показывает, что при постоянном числе кавитации частота возникновения кавитационных каверн пропорциональна скорости течения — вывод, который подтверждается экспериментальной работой Кнаппа [2]. Линейная зависимость N от скорости течения может наблюдаться и в том случае, когда величина экспоненты близка к единице, что, например, реализуется, когда значения Q и α малы.

В заключение укажем, что использование приведенных соотношений открывает принципиальную возможность расчета зависимости интенсивности кавитационного шума и кавитационной эрозии от характеристик потока и обтекаемого тела.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. К. Шальнев, Изв. АН СССР, ОТН, № 1 (1956); № 1 (1958). [2] R. T. Knapp, Cavitation in Hydrodynamics, Pap. 19, NPh, London, 1956. [3] J. W. Daily, E. Jonson, Cavitation in Hydrodynamics, Pap. 4, NPh., London, 1956. [4] S. O. Rice, Bell System Techn. J., 23, 282 (1944); 25, 46 (1945). [5] Д. К. Батчелор, Теория однородной турбулентности (под ред. Обухова), ИЛ, 1955. [6] B. Etkin, G. K. Korbacher, R. T. Keefe, J. Acoust. Soc. Am., **29**, № 1 (1957). [7] В. А. Константинов, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГИДРОМЕХАНИКА

Н. И. ПОЛЬСКИЙ и академик АН УССР И. Т. ШВЕЦ

ОБ АВТОМОДЕЛЬНЫХ РЕШЕНИЯХ УРАВНЕНИЙ ЛАМИНАРНОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

1°. В последнее время появились многочисленные работы, посвященные отысканию автомодельных решений уравнений ламинарного течения вязкой электропроводной жидкости или газа при наличии магнитного поля. В большинстве из них исследуется обтекание пластины или течение в окрестности критической точки затупленного тела при тех или иных ограничениях: не учитывается, например, взаимодействие магнитного поля с невязким течением, опускаются в уравнении энергии члены, характеризующие вязкую и джоулеву диссипацию, не учитывается изменение напряженности B магнитного поля вдоль и поперек течения. Другие автомодельные решения были получны в работе [1] для случая, когда скорость вне пограничного слоя и напряженность магнитного поля изменяются по связанным между собой степенным законам вдоль тела в надлежащим образом выбранных переменных (а не в исходной «физической» плоскости). В работе [2] было показано, что величина B в окрестности критической точки убывает по нормали обратно пропорционально кубу расстояния и установлено влияние магнитного поля на невязкое течение. Это дало повод исследовать в работе [3]) влияние указанного изменения величины B на теплопередачу. При этом использовались автомодельные уравнения работы [1], в которых величина B также принималась постоянной, равной ее средней величине между критической точкой и ударной волной.

Нетрудно, однако, получить автомодельные решения и тогда, когда B изменяется по степенному закону как вдоль тела, так и по нормали. Здесь, кроме того, указываются некоторые другие автомодельные решения уравнений ламинарного пограничного слоя в магнитной гидродинамике и в некотором смысле исчерпываются все возможные случаи получения таких решений. Этим вопросам и посвящена настоящая работа. Исследуются случаи несжимаемой жидкости и газа.

2°. В случае несжимаемой жидкости уравнения ламинарного пограничного слоя можно представить в виде

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dx}+\nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}-\frac{\sigma}{\rho}B^2u;\quad \frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0;$$
$$u\frac{\partial \theta}{\partial x}+v\frac{\partial \theta}{\partial y}=\frac{\nu}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\nu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2+\frac{\sigma}{\rho}B^2u^2. \qquad (1)$$

Здесь $\theta(x, y)$ — разность между энтальпией единицы массы в любой точке и во внешнем потоке, а последние два члена в уравнении энергии характеризуют соответственно вязкую и джоулеву диссипацию. Граничными условиями являются

$$u(x,0)=v(x,0)=0;\quad u(x,\infty)=U_e(x);\quad \theta(x,0)=\tau(x);\quad \theta(x,\infty)=0. \qquad (2)$$

Определим прежде всего функцию $U(x)$ равенством $-\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dx}=UU'$. Эта функция при наличии объемных сил, созданных магнитным полем

во внешнем потоке, отлична от распределения скоростей $U_e(x)$ на границе пограничного слоя. Будем теперь разыскивать те распределения $U(x)$ и $\tau(x)$, при которых уравнения системы (1) сводятся к обыкновенным с помощью преобразований подобия над профилями скоростей и энтальпий (подробное определение автомодельности см. в работах ([4-6])), и найдем при этом связь между $U(x)$ и $U_e(x)$. В соответствии с результатами работ ([4, 5]) для этого необходимо положить

$$u(x, y) = U\varphi'(\xi); \quad \xi = yK(x); \quad \theta(x, y) = \tau(x) g(\xi);$$
$$v(x, y) = \left\{\frac{UK'}{K^2} - \frac{U'}{K}\right\}\varphi(\xi) - \frac{UK'}{K}\xi\varphi'(\xi). \tag{3}$$

При этом уравнение неразрывности удовлетворяется тождественно, а два других уравнения системы (1) примут вид

$$\varphi'^2 - \left\{1 - \frac{UK'}{U'K}\right\}\varphi\varphi'' = 1 + \nu\frac{K^2}{U'}\varphi''' - \frac{\sigma}{\rho}\frac{B^2}{U'}\varphi';$$
$$\frac{U\tau'}{U\tau} g\varphi' - \left\{1 - \frac{UK'}{U'K}\right\} g'\varphi = \frac{\nu}{\mathrm{Pr}}\frac{K^2}{U'} g'' + \frac{\sigma}{\rho}\frac{B^2}{U'}\frac{U^2}{\tau}\varphi'^2 + \nu\frac{U^2}{\tau}\frac{K^2}{U'}\varphi''^2. \tag{4}$$

Легко видеть, что эти уравнения будут обыкновенными тогда и только тогда, когда (при соответствующей нормировке функции $K(x)$)

$$1 - UK'/U'K = 1/\beta; \quad \nu = K^2/U' = 1/\beta; \quad U^2/\tau = \alpha; \quad U\tau'/U'\tau = \gamma, \tag{5}$$

где α, β, γ — постоянные и $\gamma = 2$ при $\alpha \neq 0$, а величина $\frac{\sigma}{\rho}\frac{B^2}{U'}$ является функцией ξ. Как и в ([4, 5]), можно убедиться, что (5) выполняются, когда

$$U \sim x^n \quad (\beta = 2n/(n+1)) \quad \text{либо } U \sim e^{ax} \quad \text{при } \beta = 2, \tag{6}$$

а $\tau = \frac{1}{\alpha}U^2$. Относительно величины B предположим, что на стенке она является функцией $B_w(x)$, а в направлении y изменяется обратно пропорционально s-й степени y. Кроме того, следует иметь в виду, что на внешней границе пограничного слоя (т. е. при $y \to \infty$) напряженность поля B может отличаться от нуля, являясь функцией $B_e(x)$. Положим поэтому $B(x, y) - B_e(x) = b(x)[a(x) + y]^{-s}$. Так как $y = \xi K^{-1}(x)$, то легко подобрать $a(x)$ и $b(x)$ так, чтобы удовлетворялись условия на стенке

$$B(x, y) = B_e(x) + [B_w(x) - B_e(x)]/(1 + \xi)^s.$$

Будем считать еще, что $B_e(x)/B_w(x) = m$ — величина, характеризующая степень ослабления интенсивности поля поперек потока, не зависит от x. Для получения автомодельных решений нужно теперь, чтобы постоянным был магнитный параметр $\zeta = \frac{\sigma}{\rho}\frac{B_w^2}{U'}\beta$. Это возможно, когда в соответствии с (6) $B_w \sim \sqrt{U'}$, т. е. $B_w \sim x^{(n-1)/2}$ либо $B_w \sim e^{ax/2}$.

При этом уравнения (4) и граничные условия (2) примут вид

$$\varphi''' + \varphi\varphi'' = \beta(\varphi'^2 - 1) + \zeta\varphi'\left\{m + \frac{1-m}{(1+\xi)^s}\right\}^2; \tag{7}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Pr}} g'' + g'\varphi - \beta\gamma g\varphi' + \alpha\varphi''^2 + \alpha\zeta\varphi'^2\left\{m + \frac{1-m}{(1+\xi)^s}\right\}^2 = 0; \tag{8}$$

$$\varphi(0) = \varphi'(0) = 0; \quad \varphi'(\infty) = C; \quad g(0) = 1; \quad g(\infty) = 0. \tag{9}$$

Постоянная $C > 0$ определится из (7) при $\xi \to \infty$, т. е. из уравнения $\beta(C^2 - 1) + \zeta m^2 C = 0$. Кроме того, $U_e(x) = CU(x)$. Заметим, что при отсутствии взаимодействия поля с внешним потоком $B_e = m = 0$.

Тогда $C=1$ и $U_e=U$. Если пренебречь вязкой и джоулевой диссипацией, то в (8) надо положить $\alpha=0$. При этом получаются новые автомодельные решения, когда $\tau\sim U^\gamma$ для любого γ (а не только $\gamma=2$, как это имело место при учете диссипативных членов).

Замечание. При получении уравнений (4) произведено деление на U'. При этом упущен, разумеется, случай пластины $U=\text{const}$. Надлежащий анализ показывает, что в этом случае автомодельные уравнения получаются из (7) и (8), если положить $\beta=0$. При этом непременно $\tau=\text{const}$ и $\zeta=\frac{2\sigma}{\rho U}\frac{B_w^2}{x^{-1}}$, т. е. $B_w\sim x^{-1/2}$.

Если в случае пластины диссипативные члены отсутствуют, то уравнение энергии принимает вид $(1/\mathrm{Pr})g''+g'\varphi-\gamma g\varphi'=0$. При этом $\tau(x)$ может быть произвольной степенной функцией $\tau\sim x^{\gamma/2}$.

Отметим еще, что здесь остался не рассмотренным случай $n=-1$, $\beta=\infty$, т. е. $1-UK'/U'K=0$, что соответствует течению в конфузоре. Этот случай легко проанализировать, полагая в равенствах (5) $\nu K^2/U'=1$. И здесь легко получаются условия автомодельности.

3°. Проведенное исследование относится к случаю несжимаемой жидкости с постоянной проводимостью σ. Эти предположения вполне допустимы в ряде случаев, в частности при изучении течения вблизи критической точки затупленного тела при его движении с большой сверхзвуковой скоростью. Именно в этом случае в работе [2] исследовано взаимодействие магнитного поля с невязким течением.

Укажем теперь путь получения аналогичных результатов в случае сжимаемой жидкости. Будем при этом пользоваться результатами работы [6]. Исходные уравнения пограничного слоя запишем в виде

$$\rho\left(u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}\right)=-\frac{dp}{dx}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial y}\right)-\sigma B^2u;$$
$$\rho\left(u\frac{\partial\theta}{\partial x}+v\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)=\frac{1}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu\frac{\partial\theta}{\partial y}\right);\quad\frac{\partial(\rho u)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho v)}{\partial y}=0. \tag{10}$$

Здесь для простоты уравнение энергии записано пока в простейшем виде без учета джоулевой диссипации и для чисел Pr, близких к единице. Кроме того, как и в [6], $\theta=T+u^2/2Ec_p$, $\mu/\mu_0=T/T_0$ (T_0 — температура полного торможения). Подобно тому, как это сделано в [7], введем новые переменные, аналогичные переменным Дородницына:

$$X=\int_0^x\left(\frac{p}{p_0}\right)^r dx;\quad Y=\int_0^y\frac{\rho}{\rho_0}dy. \tag{11}$$

Здесь r пока произвольно. Определим теперь новую функцию $U(x)$ равенством $\frac{p}{p_0}=\left[1-\left(\frac{U}{U_*}\right)^2\right]^{k/(k-1)}$, $U_*=\frac{2k}{k+1}gRT_0$. Эта функция, вообще говоря, отлична от скорости U_e вне слоя.

Далее обозначим $V=u(p_0/p)^r\partial X/\partial x+v(p_0/p)^{r-1}T_0/T$ и введем безразмерные переменные, относя, как и в работе [6], скорости u и U к U_*, а безразмерную температуру определяя как θ/T_0-1. Введем также безразмерную проводимость и напряженность магнитного поля.

Кроме того, как и в [1], примем, что при больших сверхзвуковых скоростях движения тела (и дозвуковых скоростях в пограничном слое) $\rho_e/\rho=\theta/T_0$. После этого система (10) приведется к следующей:

$$u\frac{\partial u}{\partial X}+V\frac{\partial u}{\partial Y}=(\theta+1-u^2)\frac{UU'}{1-U^2}+(1-U^2)^{-\delta}\frac{\partial^2u}{\partial Y^2}-$$
$$-\frac{\sigma B^2}{\rho_0}u(\theta+1)(1-U^2)^{-\delta-1}; \tag{12}$$

$$\frac{\partial u}{\partial X}+\frac{\partial V}{\partial Y}=0;\quad u=\frac{\partial\theta}{\partial X}+V\frac{\partial\theta}{\partial Y}=(1-U^2)^{-\delta}\frac{1}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial^2\theta}{\partial Y^2};\quad\delta=\frac{k(\alpha-1)}{k-1},$$

где все величины безразмерны, а θ — теперь уже безразмерная температура *. Граничные условия в переменных X, Y можно записать равенствами (2), а автомодельные решения разыскивать с помощью соотношений (3).

Можно показать, что автомодельные решения могут быть получены либо при постоянной температуре стенки ($\tau = \text{const}$), либо при постоянной скорости U (случай пластины). В первом случае ($\tau = \text{const}$) для автомодельности необходимо, чтобы, как и в ([6]),

$$(1-U^2)\left(1-\frac{UK'}{U'K}\right) = -\frac{K^2}{U'}(1-U^2)^{-\delta+1} = \frac{1}{\beta}. \qquad (13)$$

Выбирая теперь r так, чтобы $\delta - 1 = 1/\beta$, и исключая из равенств (13) K, найдем, что решениями полученного дифференциального уравнения для $U(X)$ являются функции, заданные равенствами (6), где вместо x следует писать X. Искомая система уравнений при этом примет вид

$$\varphi''' + \varphi\varphi'' = \beta(\varphi'^2 - 1 - \tau g) + \zeta\varphi'(1+\tau g)\left\{m + \frac{1-m}{(1+\xi)^s}\right\}^2; \quad g'' + \mathrm{Pr}\varphi g' = 0 \qquad (14)$$

В этом случае, однако, выражение для магнитного параметра ζ сложнее:

$$\zeta = \frac{\sigma B_w^2}{\rho_0}\frac{\beta}{U'}(1-U^2)^{-1-1/\beta}; \quad B_w \sim \{U'(1-U^2)^{1+1/\beta}\}^{1/2}. \qquad (15)$$

Если же, в соответствии с указанным выше предположением работы ([1]), принять, что безразмерная скорость U удовлетворяет условию $U^2 \ll 1$ (в размерном виде $(U/U_*)^2 \ll 1$), то из (15) получим, что $B_w \sim \sqrt{U'}$. Иными словами, закон, связывающий B_w с U', один и тот же для газа и для несжимаемой жидкости. Граничными условиями системы (14) являются условия (9). Величина постоянной C и связь между U_e и U будут такими же и устанавливаются так же, как и для несжимаемой жидкости.

Аналогично предыдущему можно рассмотреть и второй возможный случай получения автомодельных решений — случай пластины ($U = \text{const}$). Искомые решения, как и для несжимаемой жидкости, получаются для произвольного степенного распределения температуры стенки $\tau(X)$. Кроме того, полагая одновременно $U = \text{const}$ и $\tau = \text{const}$, можно получить автомодельные решения и тогда, когда в уравнении энергии учитывается джоулева диссипация и дополнительный член $\left(1 - \frac{1}{\mathrm{Pr}}\right)\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mu}{Ec_p}u\frac{\partial u}{\partial y}\right)$.

Замечание. Разумеется, автомодельные решения можно получить и при любом другом выборе параметра r в замене переменных (11). Однако при другом выборе r решением системы (13) уже будут не функции (6), а некоторые другие, которые нетрудно найти. Вид функций $U(X)$, дающих автомодельные решения, зависит от замены переменных (11), т. е. от выбора параметра r. Если возвратиться к исходным переменным x, y, то получим одни и те же $U(x)$ при любом r. Вид уравнений (14) также не зависит от r.

Институт теплоэнергетики
Академии наук УССР

Поступило
1 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. S. Lykoudis, Preprints of the Heat Transfer and Fluid Mech. Inst., Stanford, 1958. [2] W. Bush, J. Aeronaut Sci., 25, 11 (1958). [3] P. S. Lykoudis, J. Aero-Space Sci., 26, 5 (1959). [4] Н. И. Польский, Сборн. тр. Инст. теплоэнергетики АН УССР, № 14 (1958). [5] Н. И. Польский, Изв. высш. учебн. завед., сер. Авиационная техника, № 3 (1959). [6] А. Ш. Дорфман, Н. И. Польский, П. Н. Романенко, Прикладн. матем. и мех., 22, 2 (1958). [7] А. Ш. Дорфман, И. Т. Швец, Прикладн. матем. и мех., 19, 4 (1955).

* Отметим, что в работе ([6]) в уравнении, аналогичном первому уравнению системы (12), вместо множителя $\theta + 1 - u^2$ ошибочно записано $\theta - u^2$. Соответствующую поправку следует внести и в окончательный вид уравнений работы ([6]).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

АСТРОНОМИЯ

Г. А. ГУРЗАДЯН

ВОЗМОЖНОСТЬ НАБЛЮДЕНИЯ ГАЗОВЫХ ТУМАННОСТЕЙ В ЛИНИИ ЛАЙМАН АЛЬФА

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 19 IX 1960)

Внеатмосферные наблюдения планетарных и диффузных туманностей, горячих звезд с газовыми оболочками, некоторых типов галактик и др в частоте первой линии лаймановской серии водорода (L_α) с помощью спутников и высотных ракет представляют особый интерес; такие наблюдения могут разрешить ряд важных проблем, связанных с природой указанных объектов. Однако практическая непрозрачность межзвездной среды на длине волны λ 1216 Å, обусловленная поглощением межзвездного нейтрального водорода, как будто ставит под сомнение возможность наблюдения вообще каких-нибудь объектов в L_α-линии даже на близких к Солнцу расстояниях. В самом деле, согласно данным наблюдений над монохроматическим радиоизлучением на длине волны 21 см, средняя концентрация нейтрального межзвездного водорода порядка $n \sim 1$ см$^{-3}$. Приняв также для коэффициента селективного поглощения в L_α-линии, рассчитанного на один нейтральный водородный атом, значение $s_\alpha \approx 10^{-14}$ см^2, соответствующее температуре межзвездного водорода порядка 100°, найдем, что уже на расстоянии 1 парсека от Солнца оптическая толща межзвездной среды t_0 (без учета пылевого составляющего) в частоте L_α-излучения будет порядка 10 000!

Рассмотрим прежде всего вопрос о том, что происходит с поглощенными L_α-квантами в Галактике.

В условиях межзвездной среды L_α-кванты не могут превращаться в кванты других дискретных частот. Однако из-за большого значения оптической толщи t_0 этой среды в частоте центра L_α-линии (порядка $10^6 - 10^7$ при расстоянии туманности от нас 100 — 1000 пс) значительно повышается вероятность дробления L_α-квантов (двухфотонное излучение) при следующих процессах: а) переходы $2P \rightarrow 1S$ с испусканием двух квантов; б) переход $2S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$ опять с испусканием двух квантов, которому предшествует переход $1S_{1/2} \rightarrow P_{1/2,\,3/2}$, сопровождаемый поглощением L_α-кванта, и затем переход $2P_{1/2,\,3/2} \rightarrow 2S_{1/2}$, вызываемый упругим столкновением. Вероятность превращения L_α-кванта в два кванта в первом случае была определена А. Я. Киппером и В. М. Тайтом; она не зависит от физических условий среды и порядка 10^{-14} на один акт рассеяния ([1]). Во втором случае эта вероятность, как показали Спицер и Гринстейн, зависит от электронной концентрации среды и порядка 10^{-10} в планетарных туманностях ($n_e \sim 10^4$ см$^{-3}$) и 10^{-17} в межзвездной среде ($n_e \sim 10^{-3}$ см$^{-3}$) опять-таки на один акт рассеяния ([2]). Отсюда следует, между прочим, что в условиях межзвездного нейтрального водорода более эффективным является первый из указанных механизмов дробления L_α-квантов. При $t_0 \sim 10^7$ вероятность дробления (уничтожения) L_α-кванта в этом случае становится порядка единицы (полное число рассеяний приблизительно равно квадрату оптической толщи).

Однако есть одна причина, которая, вообще говоря, должна свести на нет возможность даже частичного превращения L_α-квантов в кванты непрерывного спектра. Речь идет о поглощении L_α-квантов со стороны межзвездной пылевой материи. Дело в том, что при тех значениях t_0, которые имеются в условиях межзвездной среды, продолжительность пребывания (диффузии) L_α-квантов в этой среде будет очень велика, вследствие чего они рано или поздно будут поглощены космическими пылевыми частицами.

Определим сперва среднюю продолжительность T пребывания L_α-кванта внутри сферы радиуса r, заполненной нейтральными водородными атомами. Имеем ([3])

$$T = \frac{3t_0^2}{2cns_\alpha} = \frac{3}{2}\,\frac{ns_\alpha}{c}\,r^2,$$

где подставлено $t_0 = ns_\alpha r$. Из этого соотношения найдем при $n = 1$ см$^{-3}$, $s_\alpha \approx 10^{-14}$ см^2 и $r = 100$ пс $T \approx 5 \cdot 10^{16}$ сек. $\approx 10^9$ лет. Это по крайней мере на 3 — 4 порядка больше продолжительности жизни самих туманностей. Отсюда уже можно сделать первый вывод: от данной туманности одновременно к наблюдателю не может дойти как прямой, так и диффузный компонент L_α-излучения.

За время 10^9 лет квант проходит зигзагообразный путь в общей сложности около 10^{27} см или 10^8 пс (!). Достаточно поэтому самого незначительного количества межзвездной пыли в рассматриваемом объеме Галактики, чтобы произошло полное поглощение L_α-квантов еще задолго до того, как истекает указанное время.

Конечно, межзвездная пыль может вызывать также рассеяние L_α-квантов. Но известно, что для малых частиц (какими являются частицы межзвездной пыли) коэффициент поглощения значительно превосходит коэффициенты рассеяния ([4]). Только в одном случае, когда пылевая среда состоит исключительно из ферромагнитных частиц (т. е. частиц с очень высоким значением диэлектрической постоянной), диффузия L_α-квантов из данной среды может происходить без поглощения квантов. Однако более или менее обширные пылевые области в Галактике, состоящие из ферромагнитных частиц, по-видимому, не существуют. Во всяком случае, нам неизвестны отражающие диффузные туманности, состоящие только из ферромагнитных частиц; в противном случае мы должны были бы наблюдать очень высокую степень поляризации света от этих туманностей, что не имеет места.

Можно все-таки ожидать существования в Галактике отдельных водородных облаков диаметром в несколько десятков парсек, «незагрязненных» пылью. В таких облаках диффузия L_α-квантов в самом деле может завершиться дроблением такого кванта на два, в результате чего облако становится источником непрерывного излучения, полная энергия которого должна быть равна энергии первоначального потока L_α-квантов. Однако это может иметь место в отдельных объемах, но не в общем поле Галактики, где, как известно, поглощающее вещество присутствует. Важно, что в общем случае диффузия L_α-квантов в Галактике не может произойти без их поглощения межзвездными пылевыми частицами.

Таким образом, сколько-нибудь продолжительное пребывание L_α-квантов в межзвездной среде с неизбежностью должно привести к их вымиранию. Отсюда приходим к следующему важному заключению: диффузный компонент L_α-излучения (L_α-фон) в Галактике практически должен отсутствовать. Последствия, вытекающие из этого заключения, нетрудно предвидеить.

Поскольку L_α-фон в Галактике отсутствует, достаточно самого незначительного количества прямого L_α-излучения от рассматриваемого объекта, чтобы он вышел на этом «темном» фоне (при его фотографировании) весьма контрастно. Некоторый L_α-фон может создавать прямая компонента

L_α-излучения обычных звезд, у которых это излучение имеет хромосферное происхождение. Нетрудно, однако, убедиться, что возникший таким образом L_α-фон будет в первом приближении (без учета межзвездного поглощения) во столько раз слабее общего фона Галактики в частотах видимого света, во сколько раз поток L_α-излучения от обычных звезд будет меньше их потока в частотах видимого света. По данным ракетных наблюдений ([5], [6]), интенсивность L_α-излучения, поступающего от Солнца, порядка 5 эрг/см^2·сек, т. е. в несколько сот тысяч раз меньше интенсивности излучения Солнца в видимом свете. Учет межзвездного поглощения еще больше увеличит указанное отношение для звезд.

Полуширина линии излучения L_α, испускаемой туманностью, определяется эффектом Допплера, связанным с тепловыми движениями поглощающих и излучающих атомов в туманности при температуре $T = 10\,000°$; она порядка 0,05 Å. Полуширина же линии поглощения, вызванного межзвездным нейтральным водородом, определяется эффектом естественного затухания и полным количеством водородных атомов в столбе единичного сечения и высотой, равной расстоянию туманности до нас. При $r = 100$ пс, $n = 1$ см$^{-3}$ полуширина линии поглощения на λ 1216 Å получается равной приблизительно 1Å — она во много раз превышает полуширину L_α-линии излучения, а оптическая толща в центре L_α-линии порядка 10^6. Поэтому L_α-линия, испускаемая туманностью, полностью будет поглощена межзвездным водородом. Однако можно надеяться, что при достаточно больших величинах лучевых скоростей туманностей хотя бы небольшая часть излучаемой туманностью L_α-энергии все-таки дойдет до наблюдателя. Расчет одного примера показывает, что при лучевой скорости туманности порядка 50 км/сек и $r = 100$ пс до наблюдателя доходит около 1% излучаемой туманностью L_α-энергии. Даже такое незначительное на первый взгляд количество L_α-энергии достаточно для того, чтобы туманность стала видимой на фотопластинках (в L_α-линии), потому что, во-первых, в этом случае яркость туманности будет всего на 3,5 звездной величины (а не 5) слабее яркости туманности в фотографических лучах — учитывая, что основная часть (75%) излучаемой центральной звездой L_c-энергии превращается в L_α-энергию, тогда как в видимые (фотографические) лучи трансформируется менее 20% L_c-энергии звезды. Во-вторых, L_α-фон в Галактике, как мы видели выше, практически отсутствует, вследствие чего значительно (вероятно до 10 звездных величин!) уменьшится предельная яркость небесных объектов, которые еще можно будет обнаружить на фотографиях в L_α-лучах.

Более 35% общего количества планетарных туманностей, для которых известны лучевые скорости, имеют скорость, большую 50 км/сек. Кроме того, заметная часть планетарных туманностей находится вне слоя межзвездного нейтрального водорода, полутолщина которого оценивается порядка 100 пс ([7]). Поэтому возможность изучения хотя бы части планетарных туманностей в L_α-линии, по-видимому, не следует считать совершенно безнадежной.

Газовые оболочки, выброшенные во время вспышек новых и сверхновых звезд (Крабовидная туманность, N Персея 1901, N Орла 1918, N Геркулеса 1934 и др.), должны быть хорошо наблюдаемы в L_α-линии: допплерово смещение, вызванное их расширением, в этом случае будет почти на 2 порядка больше, чем в случае планетарных туманностей. Также хорошо должны быть наблюдаемы в L_α-линии газовые туманности в других галактиках.

Наблюдения туманностей, газовых оболочек звезд и т. п. в L_α-линии позволят сравнительно легко и достаточно убедительно выявить некоторые их структурные особенности, которые выступают крайне слабо или совсем не видны на обычных снимках. Это относится в особенности

к периферийным областям туманностей. В качестве таких задач можно указать, например, установление вторых (внешних) газовых оболочек вокруг основной туманности, выявление слабых спиральных рукавов и т. п. Из-за большой оптической толщи туманности в L_α-линии (10^3—10^4) ее общее изображение должно иметь вид пятна равномерной яркости; на выявление каких-нибудь структурных особенностей в центральных частях изображения туманности в L_α-линии, по-видимому, не следует надеяться.

В некоторых случаях наблюдения планетарных туманностей в L_α-линии позволят определить величину их оптической толщи в частотах ультрафиолетового излучения (τ_c), являющейся одним из важных параметров туманностей.

Что касается остальных линий лаймановской серии водорода (L_β, L_γ и т. д.), то эти линии могут наблюдаться у тех туманностей, которые практически прозрачны в частотах линий этой серии, т. е. для которых $\tau_c \sim 10^{-4}$. Для большинства планетарных и диффузных туманностей это требование, по-видимому, не выполняется, и их лаймановская серия будет представлена в виде единственной линии L_α.

Иначе обстоит дело с наблюдениями звезд и туманностей в частотах L_c-излучения (короче λ 912 Å). Оптическая толща межзвездного водорода в частотах L_c-излучения также очень велика (на расстоянии 100 пс она уже порядка 1000) и не зависит от кинематического состояния этой среды. Поэтому лаймановский континуум всех типов туманностей, газовых оболочек звезд, а также непрерывное излучение всех горячих звезд в области спектра короче λ 912 Å в принципе не могут наблюдаться. Звездное небо, Млечный путь должны выйти на фотографиях в частотах L_c-излучения практически темными.

В области спектра длиннее λ 912 Å до λ 1500 Å изображения среднетемпературных и холодных звезд должны быть крайне слабыми. В противоположность этому горячие звезды в указанном интервале длин волн должны выглядеть очень яркими. Поэтому, фотографируя небо в области длин волн $\lambda\lambda$ 912 — 1500 Å, мы получим простой и убедительный способ обнаружения скоплений горячих звезд и звездных ассоциаций.

Бюраканская астрофизическая обсерватория
Академии наук АрмССР

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Киппер, В. М. Тайт, Вопросы космогонии, **6**, 1958, стр. 98. [2] L. Spitzer, J. Greenstein, Ap. J. **114**, 407 (1951). [3] В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, М., 1952, стр. 445. [4] К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, М.—Л., 1951. [5] T. A. Chubb, H. Friedman, R. W. Kreplin, J. E. Kupperian, J. Geophys. Res., **62**, 389 (1957). [6] E. T. Byram, T. A. Chubb, H. Friedman, J. E. Kupperian, Ap. J., **124**, 480 (1956). [7] H. C. Van de Hulst, Rev. of Modern Phys., **30**, 913 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИКА

Л. М. БАРКОВ и Д. М. САМОЙЛОВИЧ

ПРОЯВЛЕНИЕ ЯДЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

(Представлено академиком А. П. Александровым 2 IX 1960)

При длительном проявлении ядерных эмульсий наблюдается насыщение в плотности зерен на следах релятивистских частиц. При этом, наряду с обычной вуалью, появляется и очень быстро нарастает по объему эмульсии вуаль, состоящая из очень мелких зерен. Представляет интерес рассмотрение природы мелкозернистой вуали, быстрое нарастание которой лимитирует процесс проявления.

Наиболее естественным кажется предположение, что появление мелкозернистой вуали есть начало проявления основной массы неионизированных микрокристаллов эмульсии. Так как центры проявления в неионизированных микрокристаллах малы, то проявление каждого такого кристалла начинается через длительный промежуток времени после начала проявления ионизированных микрокристаллов. В неионизированных микрокристаллах процесс проявления идет очень медленно, и проявленные зерна серебра в начале процесса еще малы. Если такое предположение правильно, то размеры проявленных зерен мелкозернистой вуали должны увеличиваться в процессе проявления до размеров зерен в следах.

Для проверки этого предположения были поставлены следующие опыты. Эмульсии Р завода технических пластинок были политы на стеклянную подложку в виде очень тонких слоев. Необлученные слои проявлялись амидоловым проявителем обычного состава в течение различного времени. Для различных времен проявления получены следующие средние размеры зерен:

Время проявл. в час.	0,25	1,0	21,0	40,0
Средн. диаметры зерен обычн. вуали в μ	0,5	0,55	0,55—0,6	0,55—0,6
Средн. диаметры зерен мелкозернист. вуали в μ	0,1—0,12	0,15—0,20	0,4—0,45	0,5—0,55

Эти опыты показывают, что неионизированные микрокристаллы эмульсии проявляются, и их число и размеры возрастают со времени проявления *.

Рассмотрим, какие причины могут приводить к образованию мелкозернистой вуали при длительном проявлении. Если предположить, что в необлученных микрокристаллах в среднем в каждом центре чувствительности находится несколько атомов серебра, то, благодаря статистическим флуктуациям, в ряде микрокристаллов центры будут достаточно велики для того, чтобы служить центрами проявления. Число таких центров будет зависеть от порога проявления при заданных условиях. Для иллюстрации этого утверждения на рис. 1 приведено распределение Пуассона числа атомов серебра в центрах чувствительности микрокристаллов при среднем

* Здесь и в дальнейшем мы не рассматриваем обычной вуали, которая появилась на первых стадиях проявления и которая связана с наличием в эмульсии некоторого числа микрокристаллов, имеющих еще до облучения достаточно большие центры проявления.

числе 2 атома на центр. $W(\nu)$ есть вероятность иметь ν атомов серебра в центре чувствительности

$$W(\nu) = \frac{\lambda^\nu}{\nu!} e^{-\lambda} \quad (\lambda = 2).$$

На том же рисунке приведена зависимость числа микрокристаллов $f(\nu)$, имеющих центры чувствительности с числом атомов, бо́льшим или равным ν, находящихся в объеме 200 μ^3 эмульсии: $f(\nu) = 4.10^4 \sum_{\nu'=\nu}^{\infty} W(\nu')$.

Как видно из рисунка, $W(\nu)$ быстро убывает с ростом ν, и вероятность для отдельного кристалла иметь центр проявления с числом атомов, бо́льшим или равным, например 10, очень мала. Однако вследствие того, что общее число микрокристаллов по объему эмульсии велико (в 200 μ^3 эмульсии содержится около 8000 микрокристаллов), то в 200 μ^3 в этом случае уже содержится 2 микрокристалла с таким числом атомов. Здесь предполагается, что каждый микрокристалл имеет в среднем 5 центров чувствительности на поверхности. Центр чувствительности с 10 атомами серебра уже, по-видимому, может служить центром проявления. При переходе к ν, равному 9, число микрокристаллов, способных к проявлению, увеличивается в 5 раз.

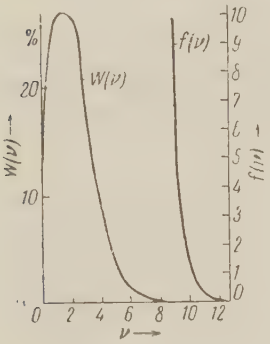


Рис. 1

Эти рассуждения вполне применимы и при условии любого числа центров чувствительности на поверхности микрокристаллов.

Таким образом, приведенные графики показывают, что если достигнут порог проявления, соответствующий началу проявления основной массы микрокристаллов, число проявленных зерен будет возрастать необычайно быстро по мере дальнейшего проявления.

Сопоставляя экспериментальные наблюдения с расчетными графиками, можно считать, что появление мелкозернистой вуали при длительном проявлении есть начало проявления основной массы неионизированных микрокристаллов эмульсии.

Рассмотрим вопрос о вероятностном распределении атомов серебра в центрах проявления микрокристаллов, ионизированных действием прошедшей через них релятивистской частицы. Из известного факта ([1]), что плотность зерен g на следе линейно зависит от ионизации I в области предрелятивистской ионизации, можно получить, что вероятность $\varphi(\nu)$ иметь поверхностные центры с числом атомов ν пропорциональна $1/\nu^2$. Действительно:

$$g = \int_{\infty}^{\nu_0} \varphi(\nu)\, d\nu = \frac{I_0}{I} \int_{\infty}^{\nu_0} \psi\left(\frac{\nu I_0}{I}\right) d\nu = \int_{\infty}^{\nu_0 I_0/I} \psi(u)\, du = g(u) \Big|_{\infty}^{\nu_0 I_0/I} = g\left(\frac{\nu_0 I_0}{I}\right), \qquad (1)$$

где ν_0 — число атомов в центре проявления, соответствующее границе проявления; I_0 — ионизация, соответствующая прохождению релятивистской частицы; $\psi(\nu)$ — распределение вероятности иметь поверхностные центры с числом атомов ν для релятивистской частицы.

При выводе формулы сделано естественное предположение, что при изменении ионизации форма кривой распределения атомов та же, что и в случае ионизации релятивистской частицей, но в каждом центре чувствительности число атомов серебра меняется пропорционально ионизации. Мно-

житель I_0/I в (1) появляется из условия нормировки $\int_0^\infty \frac{I_0}{I}\psi\left(\frac{\nu I_0}{I}\right)d\nu$ на заданное число поверхностных центров. Поскольку плотность зерен g пропорциональна ионизации I в довольно широких пределах, то $g \sim 1/u$, а $\psi(\nu)$ должно быть пропорционально $1/\nu^2$, и вероятность иметь центр проявления с числом атомов больше ν при этом будет пропорциональна $1/\nu$.

Чтобы согласовать факт слабой зависимости плотности зерен в следе релятивистской частицы от времени проявления при продолжительном проявлении при одновременном сильном росте вуали необходимо предположить, что $\Delta\nu$, соответствующее резкому увеличению вуали, должно приводить к малому изменению плотности зерен в следе, т. е. $\Delta\nu/\nu_0$ должно быть много меньше 1.

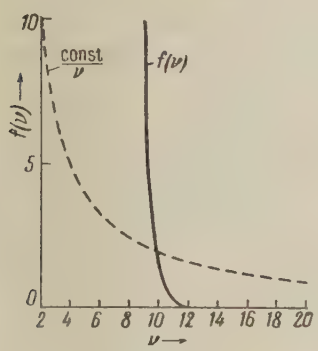


Рис. 2

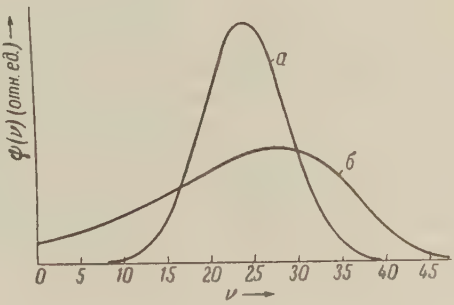


Рис. 3

На рис. 2 приведена кривая зависимости $f(\nu)$ и кривая const/ν. Из рассмотрения кривых видно, что при $\nu_0 = 10$ и $\Delta\nu = 1$, соответствующем резкому возрастанию вуали, неравенство $\Delta\nu/\nu_0 \ll 1$ хорошо выполняется.

В этом случае, действительно, в пределах ошибок измерений не должен наблюдаться прирост плотности зерен в следах релятивистских частиц.

Возникает вопрос, является ли разумным выбранный параметр $\nu_0 = 10$ и можно ли получить нужное распределение вероятности $\psi(\nu) \sim 1/\nu^2$ с точки зрения процессов ионизации, создаваемой релятивистской частицей.

Если принять, что потеря энергии частицей при прохождении 1 г/см^2 бромистого серебра равна 1,4 Мэв ([2]), а на образование 1 электрона затрачивается 7,5 эв, то в среднем в микрокристалле возникает около 24 электронов, что соответствует прохождению частицей $^2/_3$ диаметра микрокристалла при среднем диаметре 0,305 μ *. На рис. 3*а* приведено распределение Пуассона, учитывающее статистические флуктуации числа создаваемых электронов и относящееся к случаю прохождения релятивистской частицей $^2/_3$ диаметра микрокристалла. При учете неодинаковости размеров микрокристаллов и разницы в длинах пробега частиц в микрокристаллах данного диаметра получается значительное уширение кривой. На рис. 3*б* приведено распределение, учитывающее главный фактор — разные длины пробега частиц в кристаллах. Очевидно, что предположение о наличии одного центра чувствительности в микрокристалле приводит к распределению, соответствующему кривой *б*. Такое распределение резко не соответствует закону $\psi(\nu) \sim 1/\nu^2$.

---

* Так как вероятность столкновения частицы с микрокристаллом диаметра d пропорциональна $d^2 F(d)$, где $F(d)$ — распределение микрокристаллов по диаметру, то при среднем диаметре 0,28 μ наиболее вероятным при столкновении оказывается $d = 0{,}305$ μ.

Предположим, что в каждом микрокристалле имеется несколько ловушек, часть из которых расположена на поверхности. Наиболее эффективными из них в этом случае являются те ловушки, которые расположены в непосредственной близости от мест входа и выхода частицы из микрокристалла.

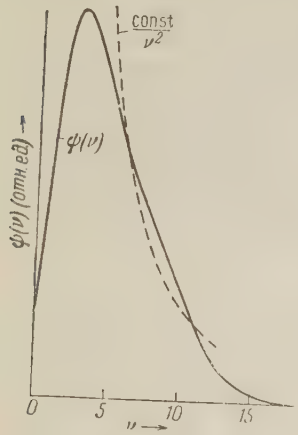


Рис. 4

На рис. 4 приведена кривая распределения $\psi(\nu)$, построенная в предположении, что неподалеку от места входа и выхода частицы имеется в среднем одна ловушка, и на выбранный участок микрокристалла, примыкающий к поверхности, приходится в среднем 8 электронов. При расчете распределения учитывались флуктуации как числа ловушек, так и числа образовавшихся в этом районе электронов. Из рисунка видно, что полученное в результате расчета распределение близко к зависимости $const/\nu^2$. Аналогичные кривые получаются и для других значений числа электронов.

Таким образом, в простейших предположениях, учитывающих флуктуации, возникающие в процессе ионизации, и флуктуации числа ловушек, удается получить картину, качественно объясняющую экспериментальные результаты.

В заключение авторы выражают благодарность И. И. Гуревичу за внимание к работе и обсуждение ее результатов, а также О. П. Юхновской, Е. С. Бариновой, З. М. Кудряшовой, Е. О. Шляпниковой и И. С. Писанко за помощь в работе.

Поступило
21 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Fowler, Phil. Mag., **41**, 169 (1950). [2] R. M. Sternheimer, Phys. Rev., **115**, 137 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. М. ТЮТИКОВ

О ВЛИЯНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ВТОРИЧНУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ С ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 8 VIII 1960)

Нами изучалась вторичная электронная эмиссия с напряженных слоев окиси бериллия. Образцы изготовлялись вакуумным распылением толстых (до 1 μ) слоев бериллия на упругую сталь или бериллиевую бронзу с последующим окислением до образования окисной пленки в несколько сот ангстрем. Образец размерами 10 × 25 мм мог без нарушения вакуума в системе с помощью специального механизма изгибаться как балка на двух опорах с нагрузкой посередине. При этом слой окиси бериллия на поверхности образца либо растягивался, либо сжимался, в зависимости от направления изгиба. Величину создаваемых в слое окисла напряжений, тем бо́льшую, чем больше изгиб и толщина образца, можно было оценивать по стреле прогиба, которая

Рис. 1. Зависимость вольт-амперной характеристики вторичноэлектронной эмиссии с окиси бериллия от стрелы прогиба образца. Подложка — бронза толщиной 0,1 мм. Энергия первичных электронов 400 эв; $I_0 \sim 10^{-7}$ а. *1* — исходный плоский образец; *2* — слой BeO сжат, стрела прогиба $h = 3$ мм; *3* — $h = 6$ мм; *4*—слой окиси бериллия растянут, $h = -1$ мм. После ликвидации напряжений в слое и при растяжениях, соответствующих $h = -2$ мм и $h = -6$ мм, точки ложатся на кривую *1* с указанной на графике точностью

отсчитывалась с помощью нониуса. Пучок первичных электронов диаметром в 1 мм с помощью отклоняющих пластин проектировался на центр образца. Измерения проводились в сферическом конденсаторе в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. при отношении радиуса сферы к радиусу оправки, где закреплялся образец, порядка 6.

Из рис. 1 и 2 видно, что по мере увеличения напряжений сжатия потенциал насыщения вольт-амперной характеристики вторичноэлектронной эмиссии с окиси бериллия увеличивается и в распределении электронов по скоростям появляются два максимума. Положение первого максимума, сов-

падающего с максимумом истинно вторичных электронов, мало меняется, а интенсивность его уменьшается с увеличением напряжений. Второй очень размытый максимум соответствует электронам с «недостаточной энергией». С увеличением напряжений этот максимум расширяется и несколько сдвигается в сторону больших вытягивающих полей. Если стрела прогиба не превышает 2—3 мм при толщине образца 0,1 мм, то после ликвидации меха-

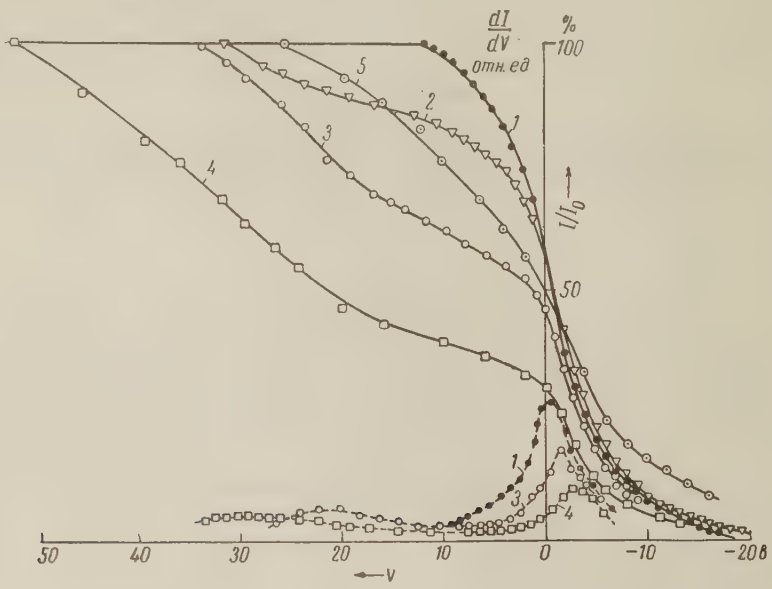


Рис. 2. Зависимость вольт-амперной характеристики вторичной электронной эмиссии с окиси бериллия от степени сжатия слоя. Подложка — сталь толщиной 0,5 мм. Энергия первичных электронов 400 эв; $I_0 \sim 10^{-7}$ а. *1* — плоский образец; *2* — $h = 3$ мм; *3* — то же через 24 часа пребывания в вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.; *4* — $h = 6$ мм; *5* — плоский образец после сжатия. Пунктирные кривые *1*, *3*, *4* получены дифференцированием соответствующих вольтамперных характеристик

нических напряжений вольт-амперная характеристика восстанавливается почти до первоначальной. При перемене знака изгиба образца с увеличением напряжений в нем вначале наблюдается слабое искажение вольт-амперной характеристики, но при стреле прогиба, большей 1 мм, вольт-амперная характеристика практически совпадает с исходной. Увеличение напряжений сжатия до величины, соответствующей стреле прогиба, большей 2—3 мм, при толщине образца 0,5 мм, приводит к тому, что после ликвидации механических напряжений вольт-амперная характеристика не восстанавливается до первоначальной (рис. 2). Замечено также, что искажение вольт-амперной характеристики сильно напряженных образцов увеличивается в течение некоторого времени при постоянном изгибе образца. Это явление особенно сильно при плохом вакууме в системе (рис. 2, кривые *2* и *3*). Наблюдаемые явления не могут быть отнесены за счет ошибок измерений, так как при изгибе образца из металла, не имеющего на поверхности пленки окисла, никаких искажений вольт-амперной характеристики не наблюдалось (рис. 3). Таким образом, наличие в пленке окиси бериллия сжимающих усилий приводит к изменению характера вторичной электронной эмиссии с нее.

Сопоставление приведенных данных и механических свойств окислов металлов позволяет сделать вывод, что искажения вольт-амперных характеристик вторичной электронной эмиссии с пленки окиси бериллия при создании в последней механических напряжений связано, по-видимому, с образованием в ней дефектов кристаллической решетки.

Коэффициент вторичной эмиссии исследованных образцов, измеренный при вытягивающей разности потенциалов, достаточной для обеспечения насыщения вольт-амперной характеристики, несколько уменьшается только для очень больших изгибов (рис. 4). Это обстоятельство позволяет, по-видимому, сделать вывод, что дефекты кристаллической решетки, возникающие при деформации пленки окиси бериллия, в основном оказывают влияние на вероятность выхода электронов, являясь для них ловушками. Действие этих ловушек компенсируется вытягивающим полем, по величине зависящем от концентрации дефектов. Было замечено также, что коэффициент вторичной эмиссии сильно изогнутых образцов нарастает до своего предельного значения за 20—30 сек. Указанная инерционность становилась заметной только при энергии первичных электронов меньше 500—400 эв, т. е. для малых глубин выхода вторичных электронов.

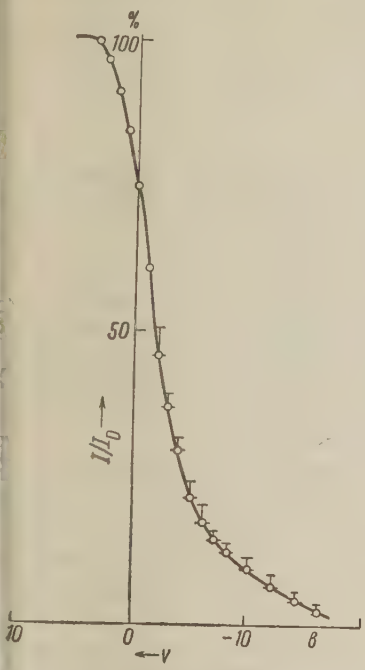


Рис. 3. Зависимость вольт-амперной характеристики вторичной электронной эмиссии с Pt от стрелы прогиба образца. Толщина образца 0,5 мм; энергия первичных электронов 400 эв; $I_0 \sim 10^{-7}$ а. Экспериментальные точки для образцов со стрелами прогиба h, равными 0; 6 и —6 мм, ложатся на одну кривую с указанной на графике точностью

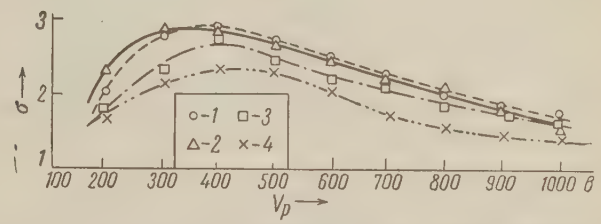


Рис. 4. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии окиси бериллия от V_p при различной степени сжатия образца. *1* — плоский образец; *2* — h = = 2 мм; *3* — h = 3 мм; *4* — h = 6 мм

Последнее обстоятельство позволяет предположить, что дефекты кристаллической решетки являются ловушками не столько вторичных электронов, обладающих относительно большими энергиями, сколько электронов, необходимых для восполнения эмитированных.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность акад. А. А. Лебедеву за внимание и руководство работой.

Поступило
30 VII 1960

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОФИЗИКА

В. Г. ИСТОМИН

ИОНЫ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком Е. К. Федоровым 11 X 1960)

Сывше 20 лет назад в верхней атмосфере Земли был обнаружен натрий ([1]). Его присутствие было установлено и подтверждено по наличию линий D в спектрах свечения сумеречного и ночного неба. В последние годы в спектрах сумеречного неба неоднократно обнаруживались также линии лития и ионизованного кальция ([2,3]). Присутствие других металлов, насколько известно, никогда в атмосфере не наблюдалось.

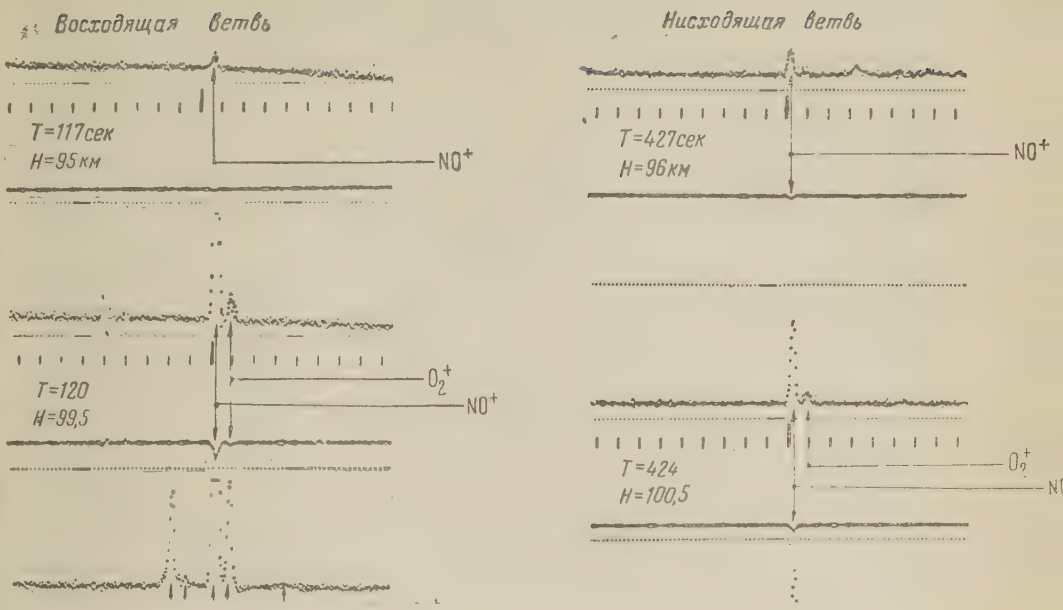
В силу того что большинство экспериментов по исследованию свечения сумеречного и ночного неба производится с поверхности Земли, весьма существенные для понимания физических условий в верхних слоях атмосферы данные о высотах эмиссий, протяженности светящихся слоев и их профиле получаются с довольно большой степенью неопределенности.

Оценка концентрации атомов металла, которая делается в измерениях такого рода, также не может считаться абсолютно достоверной: она определяется косвенным образом, и величина ее существенно зависит от ряда не очень уверенно определяемых факторов. По изложенным причинам, естественно, представляет интерес прямое обнаружение и измерение концентрации атомов (ионов) щелочных и щелочноземельных металлов в верхней атмосфере Земли.

В пуске геофизической ракеты утром 15 VI 1960 г. в средних широтах Европейской части СССР ионный радиочастотный масс-спектрометр наряду с обычными для данных высот положительными ионами окиси азота NO^+ и молекулярного кислорода O_2^+ зарегистрировал ионы магния Mg^+ и кальция Ca^+. Масс-спектрометр был установлен на отделяющемся контейнере, что обеспечивало проведение измерений в незагрязненной ракетой области атмосферы. Методика эксперимента полностью аналогична ранее описанной ([4]), но использовался масс-спектрометр в несколько раз более чувствительный, чем применявшийся до сих пор.

Всего получено на высотах от 92 до 206 км немногим более 100 спектров, на 5 из которых имеются пики с массовыми числами 24 и 26. Из этих спектров 3 получены на восходящей ветви траектории, а 2 — на нисходящей. Эти, а также несколько предыдущих и последующих спектров воспроизведены на рис. 1. Обращает на себя внимание хорошее соответствие высот регистрации пиков с $M = 24$ и 26 на восходящей и нисходящей ветвях. Так, спектры с максимальной амплитудой этих пиков получены, соответственно, на высотах 103,5 и 105 км. Учитывая, что период развертки по массам был равен $\sim$3 сек., что в данном случае эквивалентно изменению высоты на $\sim$4 км, такое совпадение высот является более чем удовлетворительным.

Элементом, имеющим массовое число $M = 24$, является магний. Помимо изотопа Mg^{24} существуют также изотопы Mg^{25} и Mg^{26}; их относительные распространенности равны, соответственно, 78,6; 10,1 и 11,3% ([5]).



ции.

* Относительная распространенность изотопа Ca^{40} составляет 97%.

Зарегистрированное отношение концентраций ионов магния и кальция $n_{Mg^+}/n_{Ca^+} = 25 \pm 8$, а концентрация ионов $n_{Ca^+} \cong 540$ см$^{-3}$. Принимая профиль слоя для ионов Ca^+ таким же, как и для ионов Mg^+, получим, что полное число ионов Ca^+ в столбе единичного сечения $N_{Ca^+} \cong 3 \cdot 10^8$ см$^{-2}$. Эта величина близка к оценке, сделанной по интенсивности сумеречного свечения линий Ca II: $N_{Ca^+} \cong 5 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, приведенной в работе ([3]). Результаты работы ([3]) вполне сопоставимы с изложенными данными, как полученные в одном и том же месяце (июнь), в период активности дневных метеорных потоков Ариетид и Персеид ([7]). Следует указать также на хорошее соответствие оценки высоты эмиссионного слоя Ca II, полученной в работе ([3]) ($H = 100$ км), с высотами, на которых зарегистрирована максимальная концентрация ионов Mg^+ и Ca^+ ($H = 103{,}5 \div 105$ км).

Если принять метеорную гипотезу происхождения ионов Ca^+ в атмосфере ([3]), то не приходится удивляться и обнаружению большого количества ионов Mg^+. Магний является самым распространенным металлом в каменных метеоритах, которые, как известно, преобладают в метеорных потоках ([8]), его содержание в среднем составляет 16 вес. % ([9]).

Особо следует отметить близость зарегистрированного в данном пуске отношения концентраций ионов $n_{Mg^+}/n_{Ca^+} = 25 \pm 8$ к отношению числа атомов тех же элементов в метеоритах $n_{Mg}/n_{Ca} = 15$ ([9]).

Это обстоятельство может быть легко объяснено тем, что ионизация быстролетящих испарившихся атомов Mg и Ca при взаимодействии их с молекулами атмосферы, так же как и рекомбинация образовавшихся ионов Mg^+ и Ca^+, должны происходить совершенно одинаково. Из-за сходства физико-химических свойств этих металлов константы процессов ионизации и рекомбинации должны быть близки.

Интересный сам по себе факт непосредственного обнаружения в верхней атмосфере в период активности дневных метеорных потоков значительных количеств ионов магния и кальция, располагающихся в сравнительно тонком слое, так же как и количественные соотношения и значения концентраций этих ионов, служат подтверждением гипотезы их метеорного происхождения.

Автор выражает благодарность М. Е. Слуцкому, под руководством которого был сконструирован и изготовлен использованный радиочастотный масс-спектрометр, А. А. Похункову, обеспечившему проведение эксперимента, и Г. Н. Подсобляевой за помощь при обработке.

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
11 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Черняев, М. Ф. Вукс, ДАН, **14**, № 2, 77 (1937). [2] Т. Г. Мегрелишвили, И. А. Хвостиков, Астр. циркуляр, № 197, 6—8 (1958); G. Kvifte, Nature, **183**, 1384 (1959); A. Vallance Jones, Nature, **178**, 276 (1956). [3] A. Valance Jones, Ann. Geophys., **14**, № 2, 179 (1958). [4] В. Г. Истомин, Сборн. Искусственные спутники Земли, в. 7, 1961. [5] Г. Сиборг и др., Таблица изотопов, ИЛ, М., 1956. [6] К. И. Грингауз, ДАН, **120**, № 6, 1234 (1958). [7] Б. Ловелл, Метеорная астрономия, М., 1958. [8] С. К. Митра, Верхняя атмосфера, ИЛ, 1955. [9] Б. Ю. Левин, С. В. Козловская, А. Г. Старкова, Метеоритика, в. XIV, 38 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОФИЗИКА

А. И. ХРЕБТОВ

ВНУТРЕННЕЕ ТЕПЛО НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПЛОЩАДЕЙ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 29 VI 1960)

Тепловой режим нефтегазоносных площадей отличается большим разнообразием. Геотермическая ступень для разных районов изменяется в очень широких пределах от нескольких метров до 100 м/град. и более. Часто она претерпевает изменения и в пределах отдельных площадей.

Внутреннее тепло земного шара создает основной температурный фон земной коры. Отклонения от нормального температурного фона объясняются факторами литологическим, тектоническим и гидрогеологическим, а также характером рельефа дневной поверхности. Объяснения различий в величине геотермической ступени за счет этих факторов в основном правильны, но для большинства нефтегазоносных площадей недостаточны. До последнего времени совершенно не учитывалось обогревающее или охлаждающее влияние газа на окружающую среду с изменением давлений на флюиды.

Изменения пластовых давлений в газовых залежах — процесс адиабатический. Увеличение их ведет к росту температуры свободного газа и передаче окружающей среде приобретенного избыточного тепла. Уменьшение пластовых давлений сопровождается снижением температуры газа залежей и охлаждением окружающих горных пород, воды и нефти. Адиабатный закон может быть выражен следующей формулой:

$$\frac{T_c}{T_0} = \left(\frac{P_c}{P_0}\right)^{1-1/\gamma}, \qquad (1)$$

где T_c и T_0 — конечная и начальная абсолютная температура газа, P_c и P_0 — давления при соответствующих температурах и $\gamma = c_p/c_v$.

Термокаротажные работы для изучения характера теплового режима газонефтеносных площадей в Центральном Предкавказье проводятся с 1948 г. В настоящее время имеются температурные кривые по 60 разведочным и опорным скважинам. Термограммы имеют различную степень достоверности. Оценка качеств температурных кривых производилась по двум основным признакам: по продолжительности простоя скважин перед термокаротажем и последовательности термометрических работ с работами по испытанию газоносных и водоносных объектов. Испытание продуктивных горизонтов приводило к значительному охлаждению скважин в соответствии с законом адиабатного изменения состояния газа. Предварительное испытание водоносных горизонтов с большим количеством растворенного газа также вело к некоторому охлаждению скважин.

Наглядным примером влияния колебательных движений земной коры на температурный режим пород разреза с газовыми залежами является Александровская площадь. Промышленно газоносны здесь эоценовые и палеоценовые отложения. Геотермические исследования проводились в 6 разведочных скважинах. Термограмма одной из них (№ 2) доброкачественная, три другие (№№ 5, 10 и 14) могут быть использованы после внесения поправок на предварительное охлаждение и две — бракуются. По материалам первых четырех скважин составлена табл. 1 с температурой пород в кровле хадумского горизонта, залегающего на 250—270 м выше эоценовой газовой залежи.

Различия между значениями действительной и расчетной температур пород кровли хадумского горизонта вызваны влиянием газовых залежей Александровской площади на тепловой режим вышележащих отложений. Скважины №№ 5 и 14 пробурены в пределах контура газоносности эоценовой газовой залежи (рис. 1), и разница эта достигает здесь значения +10,4 и 11°. В скважине № 10, вскрывающей газоносные песчаники чер-

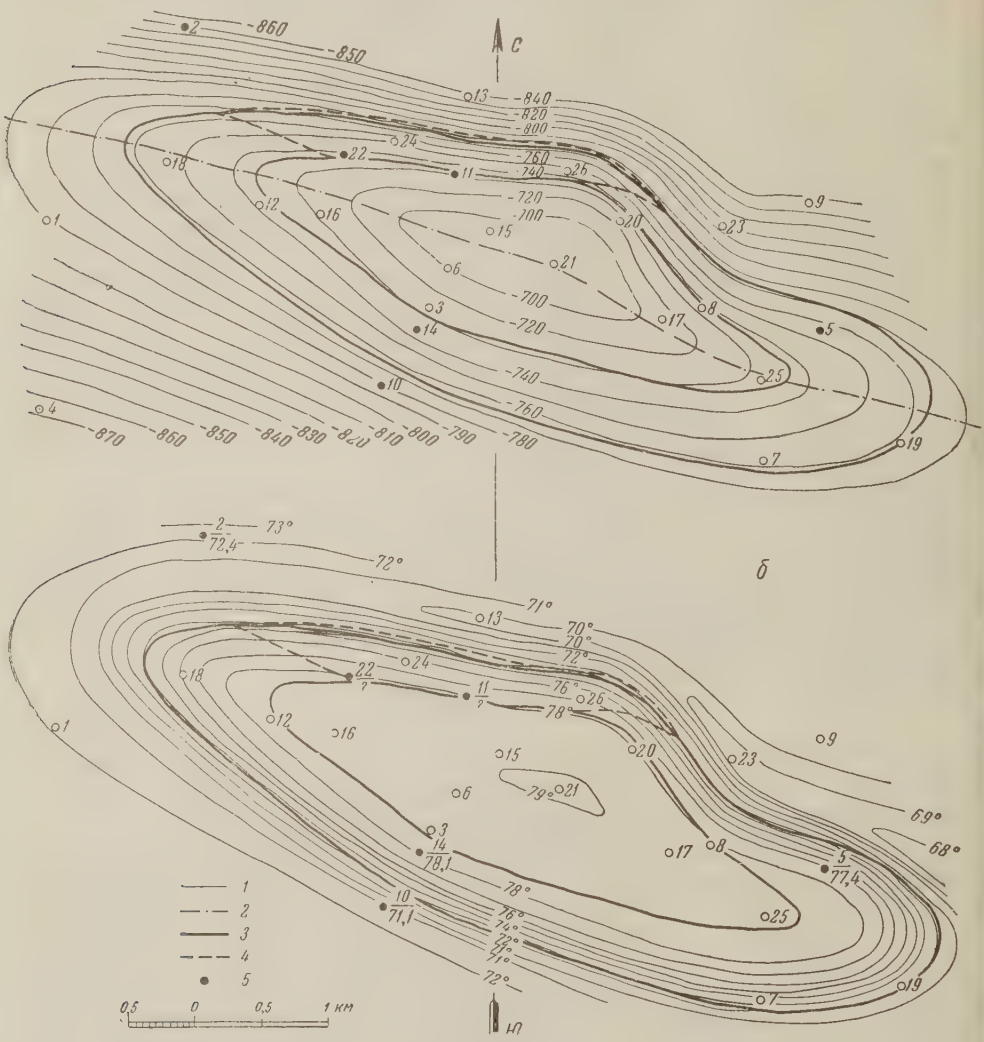


Рис. 1. Структурная карта (*а*) и схема изотерм (*б*) Александровской площади: *1* —изогипсы кровли песчаников черкесской свиты (*а*) и изотермы кровли хадума (*б*), *2*— ось антиклинали, *3*—контур газоносности песчаников черкесской свиты (внешний и внутренний). *4*—нефтяная оторочка, *5*— скважины, охваченные геотермическими исследованиями

кесской свиты в водоносной части, действительная температура больше расчетной только на 0,7°. Самое большое влияние газовой залежи на температуру вышележащих пород наблюдается в пределах контура газоносности площади и быстро уменьшается в сторону обводненных крыльев структуры.

Структурные формы разведочных площадей Центрального Предкавказья развивались в обстановке единого тектонического плана. В послесарматское время они претерпели преимущественный подъем. Подъем Александровской площади, возможно, начался даже с конца майкопского времени. Напрашивается вывод, что положительное влияние газовых залежей этой

площади на тепловой режим вышележащих отложений вызвано восходящими движениями земной коры в области моноклинали северного склона Кавказа, где песчаники черкесской свиты и палеоцена получают питание за счет поверхностных вод. Наряду с преимущественным подъемом Александровской площади подъем в районе моноклинали привел к увеличению пластовых давлений в газоносных пластах и росту температуры газа залежей.

Другим, не менее важным фактором, вызывающим отклонения от нормального теплового режима глубоких горизонтов, являются процессы газо- и нефтеобразования в породах. В песчаных породах с открытыми порами жидкие и газообразные вещества находятся под гидростатическим давлением и не воспринимают на себя веса вышележащих отложений. В глинах подавляющее большинство пор закрыто, и содержащиеся в них флюиды испытывают давления, численно равные весу вышележащих пород, т. е. в 2—3 раза превосходящие гидростатические. Газообразные углеводороды, образующиеся из органического вещества нефтематеринских глинистых пород, растворяются в жидких флюидах, заполняющих поры. Рост упругости растворенного газа в них может продолжаться и после достижения ею величины горного давления. Максимальная упругость растворенного газа C_m определяется суммой горного давления и предельного напряжения на изгиб глинистых частиц или силы сцепления их

Таблица 1

Температура в кровле хадумских отложений (в °С)

№ скважины	Замеренная электротермометром	Действительная, с поправкой на охлаждение	Расчетная при отсутствии газовой залежи
2	72,4	72,4	72,4
5	74,7	77,4	67,0
10	66,4	77,1	70,4
14	75,4	78,1	67,1

$$C_m = 0{,}1H \cdot d_{ср} + 100\,\sigma\left(\frac{h}{2} - m\right),$$

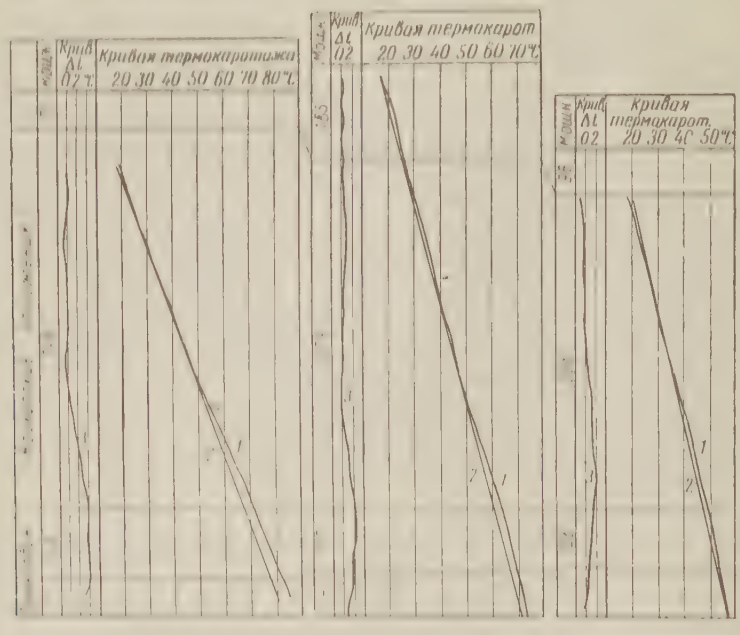
где H — глубина объема глинистой породы, для которого подсчитывается максимально возможная упругость растворенного газа (м), $d_{ср}$ — средний объемный вес вышележащих пород, σ — максимальное напряжение на изгиб суммы отдельных глинистых частиц в 1 см³ породы (кг/см²), h — мощность газонефтематеринского глинистого пласта (м), m — расстояние в метрах от центра газонефтематеринского пласта до объема породы, для которого подсчитывается значение C_m.

Растворенный газ подчиняется тем же законам, что и свободный. Растворение дополнительных порций газа в порах глинистых пород ведет к увеличению внутренних давлений сверх горного и, следовательно, к росту температуры газа и последующему теплообмену с окружающей средой. Температура газа от сжатия без передачи окружающей среде t_c может быть найдена с помощью преобразованной формулы адиабатного закона (1)

$$t_c = T_0\left[\left(\frac{P_c}{P_0}\right)^{1-1/\gamma} - 1\right].$$

Приращение температуры воды и скелета породы в единице объема пласта в результате теплообмена с газом определяется с помощью формулы $t = \frac{v_г t_c}{\mu + v_г}$, где $v_г$ — объем растворенного газа в единице объема нефтематеринской породы, μ — показатель уплотненности газа в породе $\mu = k\frac{N_в - N_п}{N_г} + \frac{N_п}{N_г}$, где k — пористость пласта в долях единицы и $N_г$, $N_в$, $N_п$ — число граммолекул соответственно растворенного газа, воды и скелета породы в единице объема пласта в условиях существующих давления и температуры.

Расчеты показывают, что в центре 10-метрового глинистого пласта на глубине 1000 м с пористостью в 40% и равномерным распределением по мощности газонефтематеринского вещества температура генерирующегося газа может возрасти на 12—13° С, если допустить отсутствие теплообмена с окружающей средой. В результате теплообмена температура породы и воды увеличится на 2—2,5°.



а *б* *в*

Рис. 2. Термокаротажные разрезы скважин Центрального Предкавказья: *а* — скважина № 2 Александровской площади, *б* — скважина № 3 Сенгилеевской площади, *в* — скважина № 1 Ипатовской площади. *1* — кривая электротермокаротажа, *2* — геотермический фон, *3* — температурная кривая Δt.

По восьми разведочным площадям Центрального Предкавказья в пределах нижних 200—300 м майкопских глин термокаротажем фиксируется положительная температурная аномалия. Средняя величина максимальных значений ее по скважинам равна +3,1°, изменяясь в пределах от +1,9 в Ипатовской опорной скважине до +4,5° на Александровской площади (рис. 2). Анализ геотермических и других геологических материалов, накопленных за прошлые годы, показал, что выявленная положительная температурная аномалия вызвана генерацией газообразных углеводородов в глинах этой толщи, битуминозность которых в среднем достигает 0,1%. Не подтвердилось предположение о связи этой аномалии с радиоактивностью пород майкопа.

Миграция газообразных и жидких веществ в горных породах может происходить только в сторону пониженных давлений. Процесс этот также адиабатический и сопровождается охлаждением газа и нефтематеринской породы, из которой он мигрирует. Полноценные термометрические работы в скважинах нефтегазоносных площадей, совместно с более углубленными всесторонними исследованиями осадочных горных пород, помогут в разрезах бурящихся скважин выявлять нефтематеринские горизонты. Кроме того, они позволят объяснять причины качественных различий нефтей в залежах и успешно решать ряд других практических и теоретических вопросов общей и нефтяной геологии.

Поступило
27 VI 1960

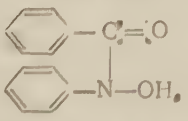
Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. П. АЛИМАРИН, О. М. ПЕТРУХИН
и ЦЗЭ ЮНЬ-СЯН

РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ЭКСТРАКЦИЕЙ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНАТА НИОБИЯ

Разделение ниобия и тантала справедливо относят к одной из самых трудных задач аналитической химии ([1]). Наиболее перспективный метод разделения этих двух элементов — метод экстракции внутрикомплексных соединений органическими растворителями. Для этой цели оказался весьма пригодным аналог купферона N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА)



который с ниобием образует комплексное соединение, растворимое в хлороформе. Этот реактив недавно был применен для количественного определения Zr, Th и Sc ([2]), а также для гравиметрического определения ниобия и тантала ([3-5]). В одном из обзоров по экстракции ([6]) имеется краткое указание о возможности экстракции тантала раствором БФГА в хлороформе в присутствии фтор-иона. Следует отметить, что гравиметрический метод имеет ряд общеизвестных недостатков, обусловленных большой поверхностью раздела фаз, и вследствие этого значительным соосаждением, что приводит к необходимости по крайней мере двукратного осаждения. Экстракция из F^--содержащих растворов требует применения полиэтиленовой посуды. В одной из наших работ ([7]) было показано, что экстракция внутрикомплексного соединения ниобия с БФГА возможна в присутствии винной кислоты, которая удерживает ниобий и тантал в растворе и в то же время не препятствует экстракции.

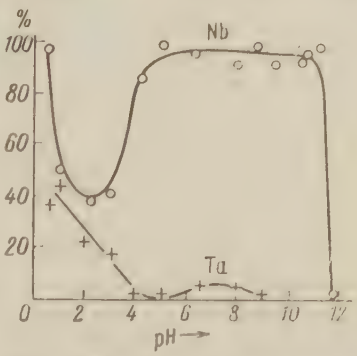


Рис. 1. Экстракция хлороформом соединений Nb и Ta с БФГА в зависимости от pH раствора

Для контроля за извлечением использовались радиоактивные изотопы ниобия и тантала (Nb^{95}, $T_{1/2}$ 35 дн.; Ta^{182}, $T_{1/2}$ 115,1 дн.). Чтобы исключить неполноту изотопного обмена, радиоактивные изотопы добавлялись к стабильным изотопам перед растворением пятиокисей ниобия и тантала. Растворы готовились растворением навесок Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в смеси конц. H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ с последующим растворением плава в винной кислоте. Полученные растворы содержали 0,35 мг/мл Nb_2O_5 и 0,30 мг/мл Ta_2O_5 и были 3%-ми по винной кислоте. 4 мл раствора помещались в пробирку с притертой пробкой, затем прибавлялся 1 мл 10% спиртового раствора БФГА. После образования осадка вводилось 5 мл хлороформа и смесь встряхивалась в течение 3 мин. Во всех опытах pH водной фазы после экстрагиро-

вания не менялся. Затем от органической фазы отбирались 2 мл раствора и измерялась активность раствора на счетной установке, снабженной γ-счетчиком. По результатам измерений были построены кривые экстракции ниобия и тантала (рис. 1).

В области pH 4 — 6 ниобий экстрагируется на 98 — 100% однократной экстракцией, в то время как тантал не экстрагируется совсем. При экстракции тантала при pH 0,5 — 3,0 соединение тантала частично флотируется на границе раздела фаз. Это объясняется, по-видимому, тем, что тантал образует полиядерные соединения, которые осаждаются, но не растворяются в органическом слое. В области pH 6 — 9 данные по экстракции тантала плохо воспроизводимы.

Новый метод разделения был проверен на искусственных смесях ниобия и тантала. Стандартные растворы ниобия и тантала, приготовленные как указано выше, смешивались перед разделением (pH 4,5 — 5,0). В каждом случае один из элементов содержал радиоактивный изотоп. Результаты экспериментальной проверки (табл. 1) подтверждают возможность успешного и быстрого разделения ниобия и тантала до соотношения Nb : Ta = 100 : 1 и 1: 100.

Таблица 1

Отделение ниобия от тантала экстракцией N-бензоилфенилгидроксиламината ниобия

Взято, мг		$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$	Изотоп	Имп/мин. после экстракции		Экстрагировано, %	
Nb_2O_5	Ta_2O_5			орган. фаза	водная фаза	Nb_2O_5	Ta_2O_5
10,0	1,0	10:1	Nb^{95}	1164	—	160,0	—
10,0	0,1	100:1	Nb^{95}	1024	—	98,1	—
10,0	0,1	100:1	Ta^{182}	0	1152	—	0
1,0	10,0	1:10	Nb^{95}	1536	—	98,8	—
1,0	10,0	1:10	Ta^{182}	—	2624	—	1,8
0,1	10,0	1:100	Nb^{95}	1797	—	97,9	—
0,1	10,0	1:100	Ta^{182}	32	—	—	2,5

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. П. Алимарин, Г. Н. Билимович, Современное состояние аналитической химии тантала и ниобия, Реф. докл. на совещ. по анализу редких и полупроводниковых элементов, Изд. АН СССР, 1959. [2] И. П. Алимарин, Цзэ Юнь-сян, ЖАХ, 14, 574 (1959); Зав. лаб., 25, 1435 (1959); Вестн. МГУ, сер. 2, Химия, № 2, 53 (1960). [3] R. W. Moshier, J. E. Schwarberg, Anal. Chem., 29, 947 (1957). [4] A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, Naturwiss., 44, 491 (1957); Anal. Chim. acta, 19, 23 (1959); 21, 245 (1959). [5] F. J. Langmyhr, T. Hongslo, Anal. chim. Acta, 22, 301 (1960). [6] H. Freiser, G. H. Morrison, Annual Rev. Nucl. Sci., 9, 227 (1959). [7] Цзэ Юнь-сян, Изучение комплексных соединений редких элементов с N-бензоилфенилгидроксиламином и применение их в аналитической химии, Автореф. канд. диссертации, Химфак, МГУ, 1960

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Ю. В. БАСКОВ и В. В. ПЕРЕКАЛИН

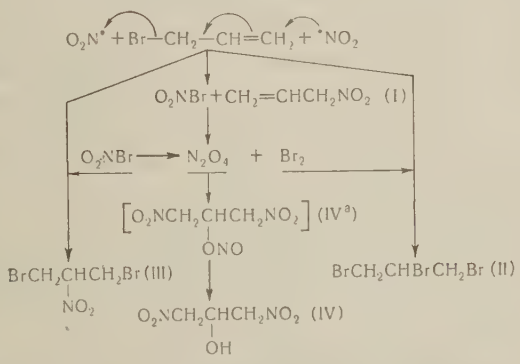
СИНТЕЗ И ХИМИЯ НИТРОАЛЛИЛА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 1 IX 1960)

Единственным доступным способом получения нитроаллила — интересного полупродукта при синтезе полинитросоединений, является обменная реакция йод- и бромаллила с нитритом серебра (реакция В. Мейера) ([1,2]). Воспроизведение реакции ацетилена с нитрометаном, приводящей к образованию нитроаллила, встречает значительные трудности ([3]), а синтез его нитрованием пропилена пятиокисью азота сложен по экспериментальному выполнению ([4]).

Нами было неожиданно обнаружено, что при нитровании йод- и бромаллила тетраокисью азота в эфире при —20° с хорошим выходом образуется нитроаллил (I). Возникающие здесь нитрилы йода и брома превращаются в более стабильные тетраокись азота и молекулярные йод (выделенный при нитровании йодаллила) и бром. Последний в момент появления, в отличие от йода, бромирует исходный бромаллил, давая 1,2,3-трибромпропан (II). Появление 2-нитро-1,3-дибромпропана (III) может быть объяснено нитрогалогенированием бромаллила бромистым нитрилом.

При повышении температуры реакции (в случае йод- и бромаллила) взаимодействие образовавшегося нитроаллила с тетраокисью азота приводит к синтезу 1,3-динитропропанола-2 (IV), который можно рассматривать как вторичный продукт нитрования.

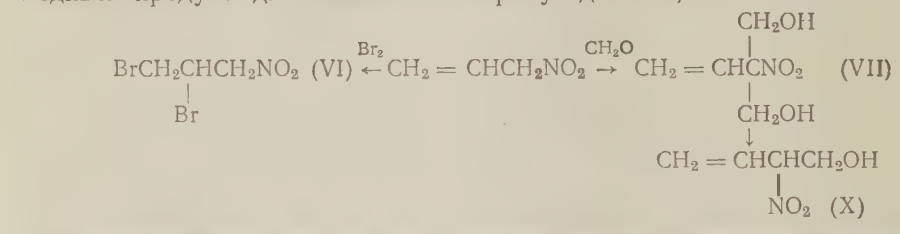


В аналогичных условиях хлораллил благодаря большей прочности связи хлор — углерод не обменивает галоген на нитрогруппу и не превращается в нитроаллил, а образует лишь 1-нитро-3-хлорпропанол-2 (V).

В результате исследования химических превращений нитроаллила были получены вещества, которые дали возможность подтвердить строение некоторых продуктов реакции бром- и йодаллила с тетраокисью азота. Отсутствие заметного взаимного влияния двойной связи и нитрогруппы ([5]) говорит о сочетании в нитроаллиле свойств этилена и нитроэтана. Поэтому его нитрование тетраокисью азота завершилось синтезом 1,3-динитропропанола-2, выделенного в результате гидролиза первоначально образовав-

шегося нитрита (IVa) и идентичного продукту IV; бромирование дало единственно возможный 1-нитро-2,3-дибромпропан (VI), изомерный III, имеющему, следовательно, предположенное строение; конденсация с формальдегидом привела к получению 2-нитро-2-метилол-бутен-3-ола-1 (VII), охарактеризованного диацетатом (VIII) и дибромидом (IX).

Отщеплением метилольной группы VII был превращен в 3-нитробутен-1-ол-4 (X) в соответствии с данными болгарских исследователей ([6]) — исходный продукт для синтеза 2-нитробутадиена-1,3.



Описанная реакция является первым примером синтеза нитросоединений путем заместительного нитрования аллильных галогенопроизводных тетраокисью азота. Ее механизм может быть, по-видимому, объяснен сопряженной аллильной перегруппировкой при участии йод- или бромаллила и тетраоксиазота.

I. Получение нитроаллила нитрованием бромаллила тетраокисью азота. В трехгорлую колбу на шлифах, снабженную мешалкой со стеклянным поршневым затвором, с хлоркальциевой трубкой, минусовым термометром и капельной воронкой с рубашкой для охлаждения, помещают 26,2 мл (36 г — 0,3 моля) свежеперегнанного бромистого аллила в 75 мл сухого эфира. В течение 30 мин. при температуре не выше —20° и сильном перемешивании прибавляют 18,3 мл (0,3 моля) охлажденной до —40° тетраокиси азота в 10 мл эфира. После 4-часового перемешивания при этой температуре окислы азота и эфир отгоняют в вакууме водоструйного насоса.

Продукты нитрования (выход 48 г 90% теоретического) промывают несколько раз дистиллированной водой, сушат над сульфатом натрия и подвергают перегонке сначала в вакууме водоструйного насоса, затем на масляном насосе:

1-я фракция: т. кип. 65—66° (95 мм) является нитроаллилом (I). Его т. кип. 79—80° (180 мм), n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 1,056 (лит. данные: т. кип. 80° (180 мм), n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 1,05). Выход 10 г, 35% теоретического.

2-я фракция: т. кип. 73—75° (3 мм). После промывки 10% раствором соды и вторичной перегонки выделен 1,2,3-трибромпропан (II). Его т. кип. 216° (754 мм), n_D^{18} 1,5840, d_4^{20} 1,4215 (лит. данные: т. кип. 218—222° (760 мм), n_D^{17} 1,5835, d_4^{23} 1,43).

3-я фракция: т. кип. 110° (3 мм). Повторная перегонка дала 2-нитро-1,3-дибромпропан (II). n_D^{20} 1,5392, d_4^{20} 2,10, MR_D найдено 36,85, вычислено 37,102; мол. вес: найдено (эбулиоскопически) 241, 225, вычислено 246,9.

	Найдено %: C 14,37; 14,69;	H 1,91; 2,13;	N 5,66; 5,94
$C_3H_5O_2NBr_2$.	Вычислено %: C 14,59;	H 2,04;	N 5,67

II. Получение нитроаллила нитрованием йодаллила тетраокисью азота. 16,8 г (0,1 моля) свежеперегнанного в токе углекислоты йодаллила в 25—40 мл сухого эфира нитруют при —20°, при сильном размешивании 6,1 мл (0,1 моля) тетраокиси азота. Через 2—3 мин. после прибавления первых порций тетраокиси азота начинает выделяться йод и реакционная масса постепенно приобретает темно-бурый цвет. После 3-часовой выдержки при —20° под вакуумом водоструйного насоса отгоняют остатки тетраокиси азота и эфир, а йод отделяют фильтро-

ванием. Продукты нитрования промывают водой, обрабатывают металлической ртутью для удаления йода, сушат над сульфатом натрия и перегоняют.

Фракция 78—80° (180 мм) является нитроаллилом (I). Выход 35—40% теоретического. Остаток — тяжелая бурая жидкость, состоящая из продуктов нитрования йодаллила.

III. Нитрование хлораллила тетраокисью азота. К 24,2 мл (0,3 моля) свежеперегнанного хлористого аллила в 75 мл сухого эфира при температуре не выше —15° в течение часа при сильном размешивании прибавляют 18,3 мл (0,3 моля) охлажденной тетраокиси азота в 10 мл эфира. После 4-часовой выдержки при этой температуре остатки тетраокиси азота, эфир и непрореагировавший хлористый аллил отгоняют в вакууме водоструйного насоса. После промывания дистиллированной водой, высушивания и перегонки продуктов нитрования (выход 80% теоретического) при 103—105° (5 мл) получена бесцветная жидкость — продукт V. n_D^{20} 1,485, d^{20}_4 1,450; мол. вес: найдено 137, вычислено 139,5.

Найдено %: N 10,51; 10,70
$C_3H_6O_3NC$. Вычислено %: N 10,03

IV. 1,3-динитропропанол-2 (IV). К 8,7 г (0,1 моля) нитроаллила в 50 мл сухого эфира и при —15° и сильном перемешивании в течение получаса прибавляют охлажденный раствор 6,1 мл (0,1 моля) тетраокиси азота в 10 мл сухого эфира. После 4-часового перемешивания при —10 —15° и удаления эфира в вакууме водоструйного насоса, выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием от жидкого продукта, промывают небольшими порциями охлажденного хлороформа. 1,3-динитропропанол-2 (IV) имеет т. пл. 73—74° (из этилацетата), выход 5,2 г, 35% теоретического. Мол. вес: найдено по Расту 135, 142, вычислено 150.

Найдено %: C 24,79; 24,84; H 4,32; 4,11; N 18,80; 18,66
$C_3H_6O_5N_2$. Вычислено %: C 24,0; H 4,00; N 18,66

V. 1-нитро-2,3-дибромпропан (VI). 8,3 мл (0,1 моля) нитроаллила в 25 мл сухого хлороформа при размешивании и охлаждении до 10° бромировались 5,1 мл брома (0,2 моля). После обесцвечивания реакционной массы удалялся хлороформ и перегоняли при 115° (3 мл) 1-нитро-2,3-дибромпропан. Выход 23 г, 94% от теоретического. n_D^{20} 1,5451, d_D^{20} 2,10; MR_D вычислено 37,102, найдено 37,34.

Найдено %: C 14,84; 14,74; H 1,89; 2,09; N 5,85; 5,90
$C_3H_5O_2NBr_2$. Вычислено %: C 14,57; H 2,04; N 5,67

VI. 2-нитро-2-метилолбутен-3-ол-1 (VII). В смесь 8,7 г (0,1 моля) свежеперегнанного нитроаллила и 16,5 г (0,22 моля) 40% раствора формалина при перемешивании добавляют 50 мг поташа. Через 20 мин. за счет теплоты реакции температура быстро поднималась до 70°. После снижения до 35°, реакционную массу размешивают еще 6 час. Продукт реакции двухкратно извлекают эфиром; эфирные вытяжки промывают несколько раз насыщенным раствором хлористого натрия и сушат над прокаленным сульфатом натрия. Остаток — маслянистая жидкость закристаллизовывалась после двухдневного стояния в вакуум-эксикаторе. 2-нитро-2-метилолбутен-3-ол-1 — бесцветные кристаллы, т. пл. 45° (из хлороформа), выход 12,5 г, 80% теоретического.

Найдено %: N 9,41; 9,45
$C_5H_9O_4N_3$. Вычислено %: N 9,50

VII. Ацетат 2-нитро-2-ацетоксиметиленбутен-3-ол-1 (VIII). 1,47 г (0,01 моля) 2-нитро-2-метилолбутен-3-ола-1 нагревают 4 часа с 2,6 г (0,025 моля) уксусного ангидрида, реакционную массу выли-

вают в воду, промывают несколько раз разбавленным раствором поташа и водой, извлекают эфиром, промывают эфирный раствор водой и сушат сульфатом натрия. Диацетат светло-желтая жидкость, n_D^{20} 1,4610.

Найдено %: N 6,43; 6,35
$C_9H_{13}O_6N$. Вычислено %: N 6,06

VIII. 2-нитро-3,4-дибром-2-метилолбутанол-1 (IX). При перемешивании и облучении инфракрасной лампой раствор 0,875 г 2-нитро-2-метилолбутен-3-ола-1 и 0,8 г брома в 20 мл сухого хлороформа обесцвечивался через 5 час. Густая масса после отгонки хлороформа и обработки бензолом перекристаллизована из дихлорэтана, т. пл. 92°.

Найдено %: C 20,39; 19,38; H 2,68; 2,61; Br 51,34; 52,27
$C_5H_9Br_2O_2N$. Вычислено %: C 20,49; H 3,09; Br 54,54

Ленинградский педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
1 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Askenasy, V. Meyer, Ber., **25**, 1701 (1892). [2] L. Henry, Bl. Acad. Belg., (3), **34**, 555 (1897). [3] H. Staudinger, K. Tuereck, Am. pat., 2381701 (1945); Chem. Abstr., **39**, 4887 (1945). [4] T. Stevens, N. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6008 (1957). [5] Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, ДАН, **129**, 1239 (1959). [6] П. Николинский, С. Славов, Годишник на химико-технологический институт, кн. 2, 1958, стр. 95.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Е. Н. ГУРЬЯНОВА, Е. Д. ДЕЛИНСКАЯ
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

Физико-химические свойства оловоорганических хлоридов изучены недостаточно. В частности, один из важнейших параметров, характеризующих природу химических связей — дипольный момент, определен всего лишь для трех соединений этого класса: $(C_2H_5)_2SnCl_2$ 3,85 *D* (1), $(C_2H_5)_3SnCl$ 3,44 *D* (1) и $(C_6H_5)_3SnCl$ 3,28 *D* (2). Поэтому получение новых данных, характеризующих полярные свойства этих соединений, представляет самостоятельную задачу. Весьма интересным и важным свойством четыреххлористого олова является его способность давать молекулярные соединения различной устойчивости с рядом веществ. По-видимому, это свойство определяет его каталитическую активность в реакциях полимеризации. Представлялось интересным установить, как будет изменяться способность к комплексообразованию при замене атомов хлора в $SnCl_4$ органическими радикалами.

В соответствии со сказанным данная работа проводилась в двух направлениях: определялись дипольные моменты оловоорганических хлоридов и методом диэлектрической поляризации исследовалась их способность давать комплексы. Дипольные моменты μ исследуемых соединений, измеренные в гексане, бензоле и диоксане, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	μ			$\mu_б - \mu_г$	$\mu_д - \mu_г$
	гексан	бензол	диоксан		
$SnCl_4$	0 (10)	0,87	3,82(10)	0,87	3,82
$C_6H_5SnCl_3$	3,99	4,24	5,81	0,25	1,82
$(C_6H_5)_2SnCl_2$	3,65	3,59	4,34	—0,06	0,69
$(C_6H_5)_3SnCl$	(3,30)	3,31	3,93	—	0,63
$(н\text{-}C_4H_9)_2SnCl_2$	4,25	4,22	5,11	—0,03	0,85
$(н\text{-}C_4H_9)_3SnCl$	3,58	3,64	4,03	0,06	0,45

Молекула четыреххлористого олова, по данным электронографического исследования (3,4), имеет тетраэдрическую конфигурацию; следовательно, дипольный момент его в парах и в индифферентных растворителях должен быть равен нулю. Это подтверждено экспериментально для $SnCl_4$ в парах и в гексане (1) и в твердом состоянии (6). Однако дипольный момент $SnCl_4$ в бензоле отличен от нуля: 0,8 *D* по данным (6), 0,96 *D* по данным (7). Наличие дипольного момента у $SnCl_4$ в бензоле, а также и в четыреххлористом углеводороде послужило основанием для вывода о пирамидальной конфигурации $SnCl_4$ (7). Мы повторили измерения дипольного момента $SnCl_4$ в бензоле, приняв специальные меры предосторожности от попадания влаги, и нашли его равным 0,87 *D*. Эта величина хорошо согласуется с данными, приведенными выше.

По нашему мнению дипольный момент $SnCl_4$ в бензоле появляется не за счет пирамидальной конфигурации молекулы, как это утверждается в работе [7], а за счет образования молекулярного соединения четыреххлористого олова с бензолом.

Вопрос о полярных свойствах молекулярных соединений четыреххлористого олова и других галогенидов металлов с непредельными углеводородами изучается нами; результаты будут опубликованы. При рассмотрении дипольных моментов хлорорганических соединений олова весьма существенно знать, сохраняется ли тетраэдрическая конфигурация связей в этих соединениях или здесь имеет место искажение тетраэдра в результате иного типа гибридизации или стерических препятствий. По данным структурного анализа соединения: $Sn(CH_3)_4$, $(CH_3)_3SnJ$, $(CH_3)_3SnCl$, $(CH_3)_2SnCl_2$ имеют тетраэдрическую конфигурацию [8]. По-видимому, в исследуемых нами соединениях также сохраняется тетраэдрическое направление связей. Если это так, то дипольные моменты $C_6H_5SnCl_3$ и $(C_6H_5)_3SnCl$ в гексане должны быть близки. Разница в 0,7 *D* (табл. 1) свидетельствует о значительном взаимодействии π-электронов фенильных колец с электронами Sn — Cl-связей.

Дипольные моменты оловоорганических хлоридов с алифатическими радикалами выше дипольных моментов соответствующих соединений с фенильными радикалами. Если принять дипольный момент связи Sn — Cl во всех соединениях одинаковым, равным 3,0 *D* [9], то дипольный момент связи Sn — C в алифатических соединениях по данным для $(C_4H_9)_3SnCl$ равен 0,58 *D*, по данным для $(C_4H_9)_2SnCl_2$ равен 0,63 *D*, т. е. практически одинаков 0,6 *D*.

В фенильных производных такого постоянства не наблюдается; момент связи Sn — C равен 1 *D*, 0,2 *D* и 0,3 *D* в моно-, ди- и трифенилпроизводных соответственно. В отличие от алифатических, в этих соединениях наблюдается отклонение от аддитивности вследствие взаимного влияния фенильных радикалов и атомов хлора.

Дипольный момент четыреххлористого олова в диоксане равен 3,82 *D* [10]. Большая величина дипольного момента свидетельствует об образовании комплекса донорно-акцепторного типа. Дипольные моменты оловоорганических хлоридов в диоксане также выше (табл. 1), чем в бензоле и гексане. Поскольку исследуемые соединения не имеют в своем составе атомов водорода, способных давать водородные связи, то дипольный момент здесь не может быть повышен из-за обычного диоксанового эффекта. Повышение момента в диоксане объясняется взаимодействиями донорно-акцепторного типа.

Таблица 2

Измерения в бензоле, содержащем треххлористое фенилолово (0,0744 г-моль/л)

Соединение	P_∞	R_D	$\mu_{эксп}$	μ в бенз.
н-C_4H_9SH	73,0	28,4	1,47	1,48
$(н\text{-}C_4H_9)_2S$	109,4	47,2	1,73	1,57
CH_3OH	229,6	8,3	3,27	1,67
C_2H_5OH	247,3	13,0	3,37	1,67
C_4H_8O	234,2	20,1	3,22	1,71

В табл. 1 приведены разницы дипольных моментов исследуемых соединений в диоксане и гексане. Эти величины до некоторой степени могут характеризовать комплексообразующую способность исследованных соединений олова с диоксаном. Как видно, она различна для разных соединений и резко падает при замене атомов хлора органическими радикалами.

По способности давать комплексы вещества располагаются в ряд:

$$SnCl_4 > (C_6H_5)_3SnCl > (C_4H_9)_2SnCl_2 > (C_6H_5)_2SnCl_2 > (C_6H_5)_3SnCl > (C_4H_9)_3SnCl.$$

Первым среди исследованных оловоорганических соединений стоит треххлористое фенилолово. Мы исследовали комплексообразующую способность этого соединения с другими веществами более детально с помощью метода диэлектрометрического титрования.

В табл. 2 приведены значения дипольных моментов ряда соединений, измеренных в бензоле, содержащем треххлористое фенилолово (0,0744 г-моль/л).

Как видно, дипольные моменты бутилмеркаптана и дибутилсульфида, найденные в присутствии трихлорфенилолова, близки дипольным моментам в бензоле. Кроме того, в этих системах наблюдается прямолинейная зависимость ε (диэлектрическая постоянная) от C донора в широком интервале концентраций. Следовательно, эти соединения не дают комплексов донорно-акцепторного типа с трихлорфенилоловом.

Иная закономерность изменений ε от C наблюдается в случае добавки к раствору метилового спирта, этилового спирта и тетрагидрофурана. Во всех системах сначала наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости растворов до соотношения концентраций треххлористое фенилолово—донор 1 : 2, затем ход кривой изменяется. Дипольные моменты соединений, найденные из экстраполяции экспериментальных данных, относящихся к первой части кривой, почти в два раза превышают дипольные моменты соответствующих соединений в бензоле (табл. 2). Эти факты свидетельствуют об образовании комплексов донорно-акцепторного типа в исследуемых системах.

Из анализа данных ε — C можно сделать вывод, что процесс комплексообразования здесь не заканчивается присоединением двух молекул донора, а происходит дальнейшее взаимодействие комплекса с добавляемым веществом.

Дипольные моменты комплексов, найденные из экстраполяции экспериментальных данных, относящихся к первой части кривой (ε —C), равны:

$$C_6H_5SnCl_3 \cdot 2CH_3OH = 6{,}36D, \quad C_6H_5SnCl_3 \cdot 2C_2H_5OH = 6{,}47D,$$
$$C_6H_5SnCl_3 \cdot 2C_4H_8O = 6{,}29D.$$

Если каталитическая активность четыреххлористого олова в реакциях полимеризации как-то связана с его способностью давать соответствующие комплексы, то на основании полученных результатов можно ожидать, что и некоторые оловоорганические хлориды будут в этом смысле активными. Из исследованных соединений это прежде всего относится к треххлористому фенилолову. Возможно, что и последовательность изменений каталитической активности исследованных в настоящей работе соединений олова будет такой же, как это приведено выше для комплексообразования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
15 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. E. Spaght, F. Hein, H. Pauling, Phys. Zs., **34**, 212 (1933). [2] P. F. Oesper, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., **64**, 173 (1942). [3] L. Pauling, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2684 (1935). [4] R. L. Livingston, C. N. R. Rao, J. Chem. Phys., **30**, 339 (1959). [5] J. E. Coop, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1938, 1269. [6] H. Ulich, E. Hertel, W. Nespital, Zs. Phys. Chem., **17**, 369 (1932). [7] A. R. Tourky, H. A. Rizk, J. Phys. Chem., **61**, 232 (1957). [8] H. Landolt, R. Bornstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2, 19 (1951). [9] J. W. Smith, Electric dipole moments, London, 1955, p. 275. [10] T. E. Lave, P. A. Cusker, B. Curran, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2076 (1942).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

М. Б. ГОРОВИЦ и Н. К. АБУБАКИРОВ

НОВЫЙ СИНТЕЗ 19-НОР-11-ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОН-АЦЕТАТА

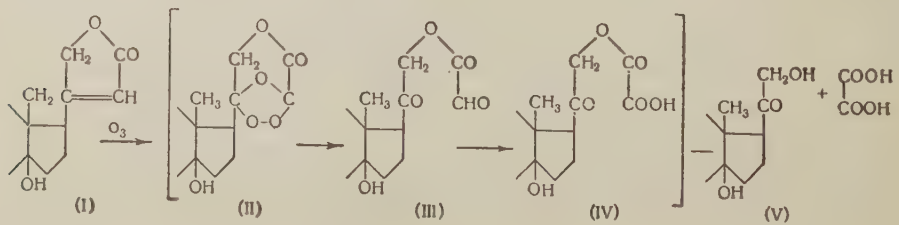
(Представлено академиком М. М. Шемякиным 6 IX 1960)

Впервые 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетат был синтезирован Эренштейном [1] из строфантидина, но аморфный продукт, состоящий, очевидно, из стереоизомеров, биологической активностью не обладал. Позже другая группа исследователей [2,3] осуществила синтез 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетата, исходя из 19-нор-17-этинил-тестостерона. Полученное вещество оказалось в два раза активнее природного гормона. Барбер и Эренштейн [4] на основе строфантидина также синтезировали 19-нор-11-дезокси-10 ε, 14 β, 17 α-кортикостерон. Как это свойственно всем кортикостероидам 17-изоряда с цис-сочленением колец *C* и *D*, синтезированное соединение заметным минералокортикоидным действием не обладало.

На основе строфантидина нами осуществлен новый синтез 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетата с конфигурацией, соответствующей природному 11-дезоксикортикостерону.

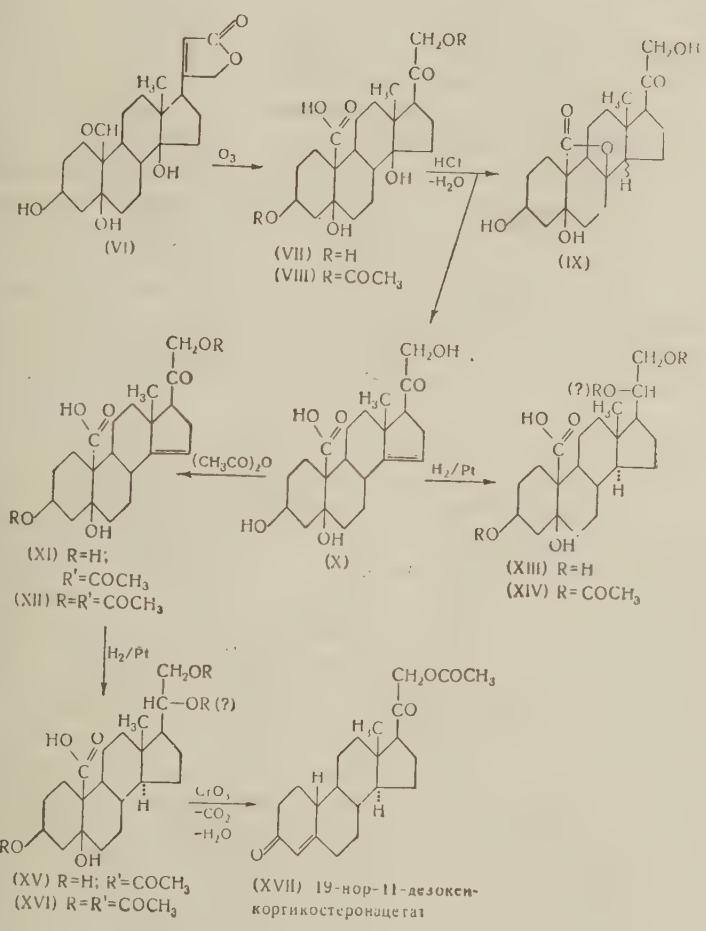
Лактонное кольцо строфантидина было превращено в α-кетольную цепочку путем озонирования. У сердечных аглюконов эта реакция обычно [5,6] осуществляется в три стадии. Образующийся на первой стадии озонид восстанавливается цинковой пылью в уксусной кислоте до эфира глиоксалевой кислоты. Последний под воздействием бикарбоната калия в водном метаноле омыляется до кетола. Боковая цепь при C_{17} сохраняет при этом β-ориентацию, хотя имеются данные [7], что при щелочном гидролизе не исключена возможность ее изомеризации. При мягком кислотном гидролизе изомеризация (см. [8]) не происходит.

В наших опытах процесс превращения лактонного кольца (I) в α-кетольную боковую цепь (V) практически был осуществлен в одну стадию. Раствор строфантидина (VI) в ацетоне озонировался при —72° до появления голубой окраски. Ацетон испарялся при комнатной температуре, остаток растворялся в водном этаноле и был оставлен для медленного испарения при 36—37° на 2—3 дня. По-видимому, при этом последовательно происходят следующие реакции: распад озонида (II) с образованием эфира глиоксалевой кислоты (III), окисление альдегидной группы глиоксалевой кислоты до карбоксильной, самопроизвольный гидролиз образовавшегося кислого эфира щавелевой кислоты (IV) до кетола (V). То, что процесс происходит именно так, подтверждается тем, что в маточном растворе после отделения кетола обнаружена щавелевая кислота, идентифицированная в виде анилида.



Одновременно или при озонировании (строфантидин уже на воздухе легко окисляется до строфантидиновой кислоты), или при окислении альдегидной группы глиоксалевой кислоты альдегидная группа при C_{10} окисляется до карбоксильной, так что конечным продуктом озонирования является 3β, 5, 14, 21-тетраол-20-OH-14-изопрегнан-19-карбоновая кислота $C_{21}H_{32}O_7$ (VII) с т. пл. 216—217° и $[\alpha]_D^{21} = +64{,}8° \pm 1°$ ($C = 2{,}59\%$ в метаноле). Выход 68—70%.

С уксусным ангидридом в пиридине полученная тетраоксикетокислота (VII) дает диацетат (VIII) с т. пл. 208—209° и $[\alpha]_D^{2:} = +40{,}2° \pm 0{,}5°$ ($C = 1{,}66\%$ в метаноле).



На второй стадии синтеза дегидратация гидроксильной группы при C_{14}, осуществленная нагреванием вещества (VII) с 1%-м раствором хлористого водорода в метаноле, привела к аморфному продукту (X). Одновременно наблюдалось образование в небольшом количестве (1—1,5%) другого нейтрального продукта $C_{21}H_{30}O_6$ (IX) с т. пл. 265—268° и $[\alpha]_D^{25} = +164{,}5° \pm 2{,}5°$ ($C = 1{,}48\%$ в пиридине), который, по-видимому, является 19,8-лактоном 3β, 5, 8, 21-тетраол-20-OH-14-прегнан-19-карбоновой кислоты и имеет строение, аналогичное лактону строфантидиновой кислоты ([9]), а также лактону, полученному в сходных условиях при дегидратации β,5, 14-триол-21-нор-14 β,17α-прегнан-19,20 дикарбоновой кислоты ([4,10]).

Ацетилирование триоксикетокислоты (X) проводилось двумя способами: эквимолекулярным количеством (точнее 1,25 г-моля) уксусного ангидрида

и избытком уксусного ангидрида. В обоих случаях продукты ацетилирования были аморфными. При испытании методом распределительной хроматографии (система: хлороформ — формамид; проявитель — щелочной раствор 3,5-динитробензойной кислоты) вещество, полученное исчерпывающим ацетилированием, было менее полярным и давало на бумажной хроматограмме пятно, расположенное ближе к фронту ($R_f = 0{,}88 \pm 0{,}03$), чем продукт неполного ацетилирования ($R_f = 0{,}69 \pm 0{,}02$). Следовательно, вещество, полученное с избытком уксусного ангидрида, является диацетильным производным и ему отвечает формула строения (XII). Другое ацетильное производное должно быть моноацетатом, и, принимая во внимание, что при селективном ацетилировании в первую очередь ацетилируется первичный гидроксил при C_{21}[5], ему следует приписать строение (XI).

Гидрированием триоксикетокислоты (X) в уксусной кислоте на платине получено кристаллическое соединение (XIII) $C_{21}H_{34}O_6$ с т. пл. 235 — 237° и $[\alpha]_D^{18} = 50{,}0° \pm 1{,}5°$ ($C = 1{,}40\%$ в метаноле). В аналогичных условиях моноацетильное производное (XI) дало кристаллическое вещество $C_{23}H_{36}O_7$ (XV) с т. пл. 198 — 200° и $[\alpha]_D^{28} = +129{,}1° \pm 2°$ ($C = 1{,}27\%$ в метаноле). Выход, считая на тетраоксикетокислоту (VII) — 12%. При гидрировании в каждом случае израсходовано около 2 г-молей водорода. Это указывает на то, что наряду с восстановлением двойной связи при C_{14} и C_{15} восстанавливается также кетонная группа при C_{20}. Так как гидрирование $\Delta^{14,15}$-стероидов с β-конфигураций при C_{17} приводит, как это показали Платтнер, Ружичка и др. ([11]), к транс-конфигурации колец *C* и *D*, то надо полагать, что и в данном случае имело место подобное превращение.

Тетраоксикислота (XIII) с избытком уксусного ангидрида дает триацетат $C_{27}H_{40}O_9$ (XIV) с т. пл. 171 — 172° и $[\alpha]_D^{18} = +60{,}9° \pm 2{,}5°$ ($C = 1{,}51\%$ в метаноле). Ацетилированием соединения (XV) также получен триацетат $C_{27}H_{40}O_9$ (XVI) с т. пл. 209 — 210° и $[\alpha]_D^{28}$ $106{,}9 \pm 2{,}5°$ ($C = 1{,}44\%$ в метаноле). Любопытно, что константы триацетата (XIV) не совпадают с константами триацетата (XVI). Очевидно, причиною тому — эпимерные при C_{20} окси-соединения. О строении их трудно судить. На основании разности молекулярных вращений между самими оксистероидами и их ацетильными производными ([7, 12, 13]) можно только сделать предположение, что при C_{20} триацетат (XIV) имеет β-, а соединение (XVI) α-конфигурацию.

Последний переход к 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетату (XVII) включает окисление вторичных гидроксильных групп при C_3 и C_{20} до кетонных, дегидратацию третичной гидроксильной группы при C_5 и отщепление карбоксильной группы при C_{10}. Практически все это достигается в одну стадию путем окисления соединения (XV) хромовым ангидридом и нагреванием сырого продукта окисления в ледяной уксусной кислоте. Выход, считая на соединение (XV), составляет 68%. На этой стадии процесс декарбоксилирования идет легко. В синтезах с применением строфантидина его обычно осуществляли нагреванием вещества в высоком вакууме ([1]) или обработкой реактивом Жерара ([4,14]). Дать удовлетворительное объяснение механизма декарбоксилирования в данном случае не представляется возможным. Можно только отметить, что отщепление двуокиси углерода происходит лишь после того, как в молекулу вступает α — β-ненасыщенная кетогруппа, поляризующая углерод-углеродную связь между C_{10} и C_{19}. Поэтому не исключено, что здесь мы имеем дело с одной из разновидностей окислительно-гидролитических превращений ([15]).

19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетат $C_{22}H_{30}O_4$, синтезированный нами, представляет собою кристаллическое вещество с т. пл. 172—173° и $[\alpha]_D^{27} =$ $= +144{,}7° \pm 1{,}5°$ ($C = 1{,}19\%$ в хлороформе). И.-к. спектр характеризуется следующими основными частотами: 1622, 1667, 1728 $см^{-1}$. Поглощение в об-

ласти гидроксильных групп отсутствует. По литературным данным 19-нор-11-дезоксикортикостерон-ацетат, синтезированный из 19-норандростендиона ([2,3]), имеет т. пл. 173—174° и $[\alpha]_D = +150°$ (в хлороформе).

Институт химии растительных веществ
Академии наук УзССР

Поступило
31 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Ehrenstein, J. Org. Chem., **9**, 435 (1944). [2] A. Sandoval, L. Miramontes et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4117 (1953). [3] A. Sandoval, G. H. Thomas et al., J. Am. Chem. Soc., **77**, 148 (1955). [4] G. W. Barber, M. Ehrenstein, Lieb. Ann., **603**, 891 (1957). [5] K. Meyer, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **30**, 1508 (1947). [6] A. Buzas, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **31**, 84 (1948). [7] C. Balant, M. Ehrenstein, J. Org. Chem., **17**, 1576 (1952). [8] E. P. Oliveto, L. Weber et al., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2831 (1959). [9] R. C. Elderfield, Chem. Rev., **17**, 187 (1935). [10] M. Ehrenstein, G. W. Barber, W. Gordon, J. Org. Chem., **16**, 349 (1951). [11] P. A. Plattner, L. Ruzicka et al., Helv. Chem. Acta, **29**, 942, 2023 (1946). [12] H. Hirschmann, M. A. Daus, F. B. Hirschmann, J. Biol. Chem., **192**, 115 (1951). [13] W. Klyne, D. H. R. Barton, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1500 (1949). [14] G. W. Barber, M. Ehrenstein, J. Org. Chem., **19**, 365 (1954). [15] М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 757.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

В. М. ГРЯЗНОВ, В. И. ШИМУЛИС и В. Д. ЯГОДОВСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ ОТ СТЕПЕНИ ПРИБЛИЖЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ К РАВНОВЕСНОМУ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 17 IX 1960)

Металлические катализаторы отличаются от всех остальных простотой химического состава, что облегчает термодинамический анализ условий равновесия активных центров с кристаллической решеткой катализатора. Изучение кинетики изомеризации аллилбензола на пленках платины ([1]), а также на платиновых, палладиевой и вольфрамовой проволоках ([2]) показало, что их каталитическая активность сохраняется при температурах, которые превышают не только температуру проявления подвижности поверхностных атомов металла ($T \geqslant 0{,}3\,T_{пл}$), но и температуру начала заметного роста кристаллов T_R, которая, как известно (см., например, ([3])), для металлов близка к $0{,}4\,T_{пл}$. На основании этих данных и скачкообразного увеличения экспериментальной энергии активации при температурах 0,36—0,38 $T_{пл}$ было высказано ([1,2]) предположение о том, что при достаточной подвижности поверхностных атомов устанавливается равновесие между решеткой катализатора и активными центрами.

Действительно, при наличии такого равновесия концентрация активных центров будет экспоненциально зависеть от теплоты их образования, которая войдет в экспериментальную энергию активации, резко повышая ее по сравнению с найденной при более низких температурах величиной, относящейся только к каталитической реакции.

О. М. Полторак ([4, 5]) проанализировал условия равновесия неравновесная решетка $\rightleftarrows$ активные центры, охарактеризовав степень неравновесности кристаллов, которая зависит от их дисперсности (или периода мозаики) и наличия у реальных кристаллов других форм огранения, чем у равновесных кристаллов, величиной $\Delta\lambda_r = \lambda_\infty - \lambda_r$, где λ_∞ — теплота сублимации крупных, правильно ограненных кристаллов и λ_r — средняя энергия отрыва (на моль) атомов с поверхности граней кристалла заданного типа. Исходя из этих представлений им рассмотрены различные виды зависимости количества активных центров от температуры прокаливания катализатора. Однако в любом случае при температурах выше T_R $\Delta\lambda_r \to 0$ и концентрация активных центров должна была бы приближаться к крайне малому значению, вытекающему из теории дефектов для идеальных кристаллов.

Приведенные выше экспериментальные данные о наличии каталитической активности при температурах выше T_R нельзя связать с тем, что $\Delta\lambda_r$ существенно отличается от нуля, так как катализаторы подвергались слишком жесткой термообработке. Для объяснения этих результатов была выдвинута ([2]) гипотеза о том, что активные центры, находящиеся в равновесии с решеткой катализатора, обладают двумя поступательными степенями свободы. Как известно, адсорбированные атомы и молекулы в некоторых случаях могут рассматриваться как двумерный газ, обладающий энт-

ропией двумерного поступательного движения. Однако в работах по теории процессов испарения металлических кристаллов (например, ([1])) энтропией поступательного движения пренебрегают. О. М. Полторак ([4]) также не рассматривал энтропии поступательного движения атомов по поверхности кристалла. Учтя же эту величину, удается объяснить наличие каталитической активности при высоких температурах. Предэкспоненты констант скоростей изомеризации аллилбензола на платиновых пленках, а также на проволоках платины и палладия, вычисленные на основании указанной гипотезы, удовлетворительно согласуются с экспериментальными ([2]).

Если изучение кинетики каталитической реакции в достаточно широком диапазоне температур позволяет судить о степени приближения к равновесию активных центров с решеткой катализатора, то этот метод можно использовать для выяснения влияния температуры и условий предварительной термической обработки на каталитические свойства металла. В частности, при температурах, не обеспечивающих достижения равновесной концентрации активных центров, степень приближения к ней должна зависеть главным образом от скорости охлаждения катализатора, выдержанного при более высокой температуре. После быстрого охлаждения катализатора концентрация активных центров будет сильнее отличаться от равновесной, чем после медленного охлаждения.

В случае каталитической активности атомных структур из различного количества атомов, скорости установления их равновесных концентраций будут неодинаковыми. По-видимому, энергия активации процесса установления равновесия будет возрастать от простых центров к сложным. Поэтому с повышением температуры при прочих равных условиях будут достигаться равновесные концентрации сначала простых, а затем более сложных центров. Изменение соотношения концентраций различных активных центров приведет к изменению избирательности действия катализатора.

Ожидаемые эффекты были обнаружены при изучении превращений циклогексена на пленке платины. Когда пленка платины нагревалась не выше 500°, наблюдалось дегидрирование циклогексена до бензола. При температурах 290—485° экспериментальная энергия активации этой реакции равна $23{,}7 \pm 0{,}5$ ккал/моль. После нагревания пленки в высоком вакууме при 700° циклогексен начинает превращаться на ней с заметной скоростью только при температурах выше 450°, причем образуется циклогексадиен-1,3. Согласно изложенному выше, это позволяет считать активные центры, на которых происходит дегидрирование до бензола, более сложными и при температурах до 700° термодинамически менее устойчивыми, чем центры, ответственные за образование циклогексадиена из циклогексена. Сохранение этих более сложных центров при 500° указывает на высокую энергию активации процесса их разрушения.

Для двух серий опытов с повышением температуры до 600° экспериментальная энергия активации образования циклогексадиена при 520—600° совпадает и равна 60 ккал/моль. При более низких температурах активность катализатора убывала, и в третьей серии опытов экспериментальная энергия активации составила 60 ккал/моль во всем диапазоне температур от 450 до 600°. Это указывает на установление равновесной концентрации активных центров, что подтверждается совпадением результатов, полученных при 544° до и после опыта при 600° в третьей серии. Когда же активность катализатора при 544° определялась неравновесными центрами, она убывала, приближаясь к уровню, который был найден в третьей серии опытов.

После «закалки» пленки (охлаждение от 700 до 460° в течение 4 мин.) энергия активации образования циклогексадиена при температурах ниже 530° понизилась до 26 ккал/моль и активность пленки резко возросла, а в области более высоких температур эти параметры остались прежними. Следует отметить, что разность экспериментальных энергий активации $60 - 26 = 34$ ккал/моль оказалась такой же, как для изомеризации аллилбензола на

пленках платины ([1]). Это позволяет предположить, что обе реакции идут на равновесных активных центрах одного типа. Если неравновесные активные центры, которые появляются после закалки или в процессе синтеза катализатора, имеют ту же природу, что и находящиеся в равновесии с решеткой катализатора, то теплоту образования последних можно определить с помощью формулы (8) статьи ([2]) по разности экспериментальных энергий активации на равновесных и неравновесных активных центрах.

Для выяснения механизма образования из циклогексена или бензола или циклогексадиена, в зависимости от условий приготовления и термообработки металлического катализатора, необходимо специальное исследование. На существование такой зависимости указывают приведенные выше данные, а также их сравнение с результатами опытов на пленках палладия и платины, которые не нагревались выше 200°. Так, на пленках палладия ([3]) при температурах от 50 до 150° циклогексен не дегидрируется, а превращается согласно уравнению:

$$3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}. \qquad (1)$$

Это полностью совпадает с результатами, полученными Н. Д. Зелинским и Г. С. Павловым ([4]) с активным палладиевым катализатором, на котором при более высоких температурах наблюдалось дегидрирование. Степень превращения циклогексена по уравнению

$$C_6H_{10} = C_6H_6 + 2H_2 \qquad (2)$$

возрастала от 1% при 164° до 89% при 320°. В катализатах не было найдено непредельных углеводородов, поэтому сумма процентов превращения циклогексена по уравнениям (1) и (2) должна быть близка к 100 при данной температуре. Сопоставление процентов превращения по реакции (1), вычисленных по показателям преломления катализатов, приведенным в статье ([8]), с имеющимися там процентами дегидрирования подтвердило это. Аналогичный результат получили Б. В. Ерофеев и Н. В. Никифорова ([9]) при изучении превращения циклогексена на медных катализаторах: с повышением температуры от 249 до 350° процент превращения по уравнению (1) убывает, а процент дегидрирования увеличивается. Считая, согласно мультиплетной теории А. А. Баландина ([10]), что процесс (1) осуществляется на триплетах, а процесс (2) — на дублетах, авторы объясняют указанные результаты уменьшением количества триплетов по сравнению с количеством дублетов при повышении температуры. Учитывая данные ([11]) о значительной подвижности атомов по поверхности меди при температурах каталитических опытов, Б. В. Ерофеев и Н. В. Никифорова ([9]) рассматривают мультиплеты как неустойчивые атомные агрегаты, количество которых может определяться условиями равновесия между мультиплетами и кристаллом.

Однако противоположная зависимость процентов превращения циклогексена по уравнениям (1) и (2) от температуры наблюдалась Н. Д. Зелинским и Г. С. Павловым ([5]) при температурах гораздо ниже тех, при которых может проявиться подвижность атомов палладия по поверхности его кристаллов. Найденное в работах ([8,9]) изменение соотношения скоростей реакции (1) и (2) с повышением температуры может быть обусловлено различием их энергий активации. Степень торможения этих реакций адсорбцией продуктов превращения также может быть различна. Поэтому объяснение, предложенное Б. В. Ерофеевым и Н. В. Никифоровой ([6]), не является единственно возможным.

Предположение о том, что при использованных в работе ([9]) температурах 249—350° (0,39÷0,46 $T_{пл}$ меди) кристаллы медных катализаторов находятся в равновесии с активными центрами, согласуется с приведенными выше данными, которые указывают на установление равновесной концентрации активных центров, ведущих реакцию (2), при температурах выше 0,38

$T_{пл}$ платины. В интервале 0,36÷0,38 $T_{пл}$ установилось равновесие активных центров изомеризации аллилбензола с пленкой платины (1). Можно ожидать, что эта закономерность будет справедлива и для других металлов.

Изложенное показывает, что изучение кинетики каталитических реакций в широком диапазоне температур позволяет судить о степени достижения равновесия активных центров с решеткой катализатора, на основании чего объясняется влияние термообработки на активность и избирательность действия катализатора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Шимулис, В. М. Грязнов, А. Е. Черкашин, Кинетика и катализ, **1**, № 3 (1960). [2] В. И. Шимулис, В. М. Грязнов, А.Е. Черкашин, Докл. на конфер. по органическому катализу, М., 1959; Кинетика и катализ, в печати. [3] В. Зайт, Диффузия в металлах, М., 1958. [4] О. М. Полторак, ЖФХ, **29**, 1650 (1955); **33**, 2524 (1959). [5] О. М. Полторак, Кинетика и катализ, М., 1960, стр. 187. [6] J. Hirth, G. Pound, J. Chem. Phys., **26**, 1216 (1957). [7] В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, М. К. Чарквиани, Вестн. Московск. унив., сер. II, химия, № 1, 11 (1960). [8] N. D. Zelinsky, G. S. Pavlov, Ber., **57**, 1066 (1924). [9] Б. В. Ерофеев, Н. В. Никифорова, Докл. на 11 Международн. конгрессе по катализу, Париж, 1960. [10] А. А. Баландин, ЖРХО, **61**, 909 (1929). [11] A. T. Gwathmey, R. E. Cunningham, Advances in Catalysis, **10**, 57 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

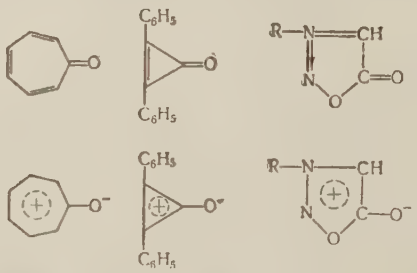
ХИМИЯ

Б. Е. ЗАЙЦЕВ, Ю. Н. ШЕЙНКЕР и Ю. Д. КОРЕШКОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 30 VII 1960)

К ароматическим небензоидным соединениям относятся, в частности, такие карбонилсодержащие соединения, как тропон, дифенилциклопропенон и сидноны. Предполагается, что атом кислорода в таких соединениях в значительной степени оттягивает на себя электрон цикла и в поле ядер цикла остается 6-π или 2-π электронов в соответствии с правилом Хюккеля $(4n + 2)$ ([1]).



Вследствие этого связь C = O в таких соединениях должна быть в заметной степени поляризованной. Эта поляризация связи должна сказаться на положении и интенсивности полос карбонильной группы в и-к. спектрах. Поэтому исследование положения и интенсивности карбонильной полосы может служить для характеристики степени ароматичности этих соединений, хотя всегда следует иметь в виду, что на интенсивность полосы C = O могут оказывать влияние и другие факторы.

Таблица 1

Интенсивности C = O-полосы некоторых небензоидных ароматических соединений *

Соединение	Интенсивность, моль$^{-1}$·литр·см$^{-2}$·10^4		
	CCl_4	диоксан	CH_3CN
Дифенилциклопропенон	7,4	5,0	4,9
3-Этилсиднон	7,9	6,3	6,6
Тропон 1635 см$^{-1}$	0,95	0,93	0,89
Тропон 1585 см$^{-1}$	2,6	2,7	3,2

* Измерение интенсивностей производилось по методу Буржена ([3]); спектры записывались на приборе ИКС-14.

Нами были найдены положения и интенсивности полос карбонильной группы в трех соединениях (тропон, дифенилциклопропенон и 3-этилсиднон) в жидком и кристаллическом состоянии и в различных растворителях (рис. 1 и табл. 1).

Сравнительно высокое значение найденных частот C = O в исследуемых соединениях (тропон 1635 см$^{-1}$, 3-этилсиднон 1751 см$^{-1}$, дифенилциклопропенон 1855 см$^{-1}$) и сопоставление с частотами C = O-группы в некоторых других соединениях (бензофенон, γ-лактон, азлактон и др.) ([2]) не дают ос-

нований для заключения о сильной поляризации связей C = O в изученных соединениях. Однако поскольку использованные для сравнения соединения не представляют точных аналогов исследуемых, наблюдаемое положение и смещение частоты C=O не следует рассматривать как однозначно характеризующее степень полярности связи. Более пригодными для этой цели должны быть интегральные интенсивности полос C =O - группы исследуемых соединений, ибо известно, что интенсивность характеристиче-

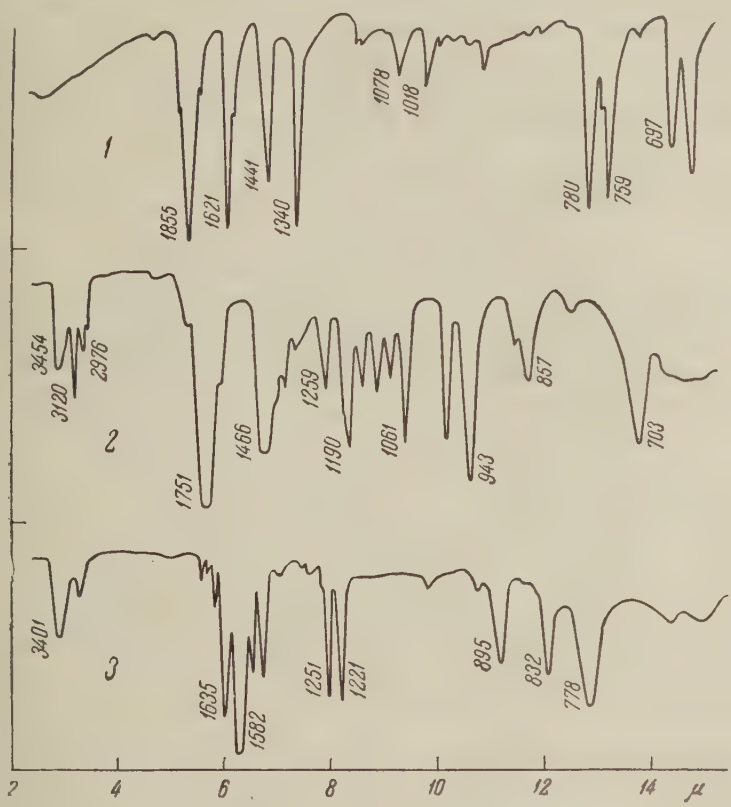


Рис. 1. И.-к. спектры: *1* — дифенилциклопропенона (кристаллический); *2* — 3- этилсиднона (жидкий); *3* — тропона (жидкий)

ского поглощения в и-к. области в общем случае тем больше, чем больше полярность соответствующей связи.

Интегральная интенсивность полос C = O дифенилциклопропенона и 3-этилсиднона равна 5 — 8 единицам, т. е. в 4 — 5 раз выше, чем у обычных кетонов (~ 2) ([4]) и в 2 раза выше, чем у амидов ([5]). Повышение интенсивности карбонильной группы у дифенилциклопропенона и 3-этилсиднона по сравнению с обычными кетонами и амидами указывает на большую поляризацию C = O-группы в изучаемых соединениях и в какой-то степени подтверждает представление об ароматичности этих соединений. В отличие от данных для названных двух соединений интегральная интенсивность полосы C = O для тропона (к ней обычно относят полосу 1635—1638 $см^{-1}$) оказалась весьма малой (~ 1,0).

Полученный результат трудно объясним, поскольку ряд свойств тропона указывает на некоторую ароматичность этого соединения.

По нашему мнению, объяснение наблюдающейся аномалии заключается в следующем. Рядом с полосой 1635 $см^{-1}$ в и.-к. спектре тропона наблюдается весьма интенсивная полоса 1585 $см^{-1}$, которую обычно относят к колебаниям двойных связей цикла. Мы предполагаем, что в действительности эта

полоса полностью или частично связана с колебаниями карбонильной группы. Надо сказать, что аналогичное расщепление полосы C = O-группы наблюдается и в спектрах сиднонов (в растворах) и указанные нами интенсивности являются суммарной интенсивностью двух полос. Если подсчитать суммарные интенсивности полос 1635 и 1585 $см^{-1}$ в тропоне, то получаются интенсивности порядка 4 единиц, т. е. значительно бо́льшие, чем у простых кетонов, и приближающиеся к найденным нами для дифенилциклопропенона и сиднонов. Нами исследовалась также бромистоводородная соль дифенилциклопропенона. В спектре этой соли отсутствует карбонильная полоса 1855 $см^{-1}$ и появляется широкая интенсивная полоса 2976 $см^{-1}$, обусловленная присутствием в молекуле гидроксильной группы. Эти данные согласуются с предложенным ранее ([6]) строением соли.

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Е. Вольпин, Усп. хим., **24**, в. 3 (1960). [2] Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, 1959. [3] D. A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 72 (1952). [4] H. N. Thompson, D. J. Jeweel, Spectrochimica Acta, **13**, № 3 (1958). [5] T. Brown, J. Regan, R. Schuetz, J. Phys Chem., **63**, № 8, 1324 (1959). [6] М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, стр. 560.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

В. И. МИХЕЕВА и В. Б. БРЕЙЦИС

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ПРИ 0° С В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $NaBH_4 — NaCl — H_2O$ и $NaBH_4 — NaBr — H_2O$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 IX 1960)

Изотермы растворимости тройной системы $NaBH_4 — NaOH — H_2O$, лежащей в основе всех водно-солевых систем с участием борогидрида натрия, характеризуются кристаллизацией чистых дигидрата борогидрида натрия, безводного борогидрида натрия и моногидрата едкого натра ([1,2]). В настоящей работе мы изучали растворимость при 0° С в тройных системах $NaBH_4 — NaCl — H_2O$ и $NaBH_4 — NaBr — H_2O$.

Изучение этих систем представляет интерес для установления условий и форм выделения борогидрида натрия из водных растворов, содержащих галогениды натрия, возможности получения новых твердых фаз с участием борогидрида натрия и дальнейшей характеристики физико-химических свойств борогидрида натрия и борогидридного иона.

Для предотвращения гидролиза борогидрида натрия исследование растворимости проводилось в 1% водном растворе NaOH, т. е. по существу мы изучали изоконцентраты с 1% NaOH четверных систем: $NaBH_4 — NaCl — NaOH — H_2O$ и $NaBH_4 — NaBr — NaOH — H_2O$, практически совпадающие, однако, с боковыми тройными системами: $NaBH_4 — NaCl — H_2O$ и $NaBH_4 — NaBr — H_2O$.

В литературе мы не нашли сведений об изучении вышеназванных систем. Лишь в работе Штокмайера и сотр. ([3]), посвященной термодинамическим свойствам борогидрида натрия, имеется указание на образование твердых растворов между $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ и соединениями $NaBr \cdot 2H_2O$ и $NaJ \cdot 2H_2O$. При температуре 0° С как борогидрид натрия, так и хлористый и бромистый натрий выделяются из водных растворов в виде дигидратов, $NaBH_4 \cdot 2H_2O$, $NaCl \cdot 2H_2O$ и $NaBr \cdot 2H_2O$. Выше +36,4°, +0,15° и +50,7° кристаллизуются соответственно безводные $NaBH_4$, NaCl и NaBr ([4,5]).

В работе применялся борогидрид натрия, содержащий 99,0 — 99,4% $NaBH_4$ (по данным анализа на активный водород), полученный из технического продукта перекристаллизацией из водного раствора с последующей экстракцией жидким аммиаком. Хлористый и бромистый натрий применялись марки х. ч., вода — свежедистиллированная. Исследование растворимости проводилось в изотермических условиях; состав твердой фазы определялся по Шрейнемакерсу ([6]) и контролировался микроскопически. Определение содержания борогидрида натрия в жидкой фазе и в твердом «остатке» проводилось методом титрования ([1,2]). Содержание NaCl и NaBr определялось титрованием 0,1 *N* раствором $AgNO_3$ по Мору. Для контроля отсутствия гидролиза борогидрида натрия в водных растворах галогенидов натрия содержание $NaBH_4$ в жидкой фазе параллельно определялось также йодатным методом ([7]) и вычислялось соотношение H/B. По мере возрастания концентрации галогенидов в растворе это соотношение оставалось постоянным, что подтверждало отсутствие гидролиза $NaBH_4$ в процессе работы.

Изотерма растворимости 0° тройной системы $NaBH_4 — NaCl — H_2O$ (рис. 1) состоит из двух ветвей, пересекающихся в эвтонической точке

В (25,5 вес.% $NaBH_4$, 4,3 вес.% NaCl, 70,2 вес.% H_2O). Основную часть диаграммы занимает поле кристаллизации безводного NaCl, что указывает на большую высаливающую способность борогидрида натрия в отношении хлористого натрия. Если «лучи Шрейнемакерса», соответствующие кристал-

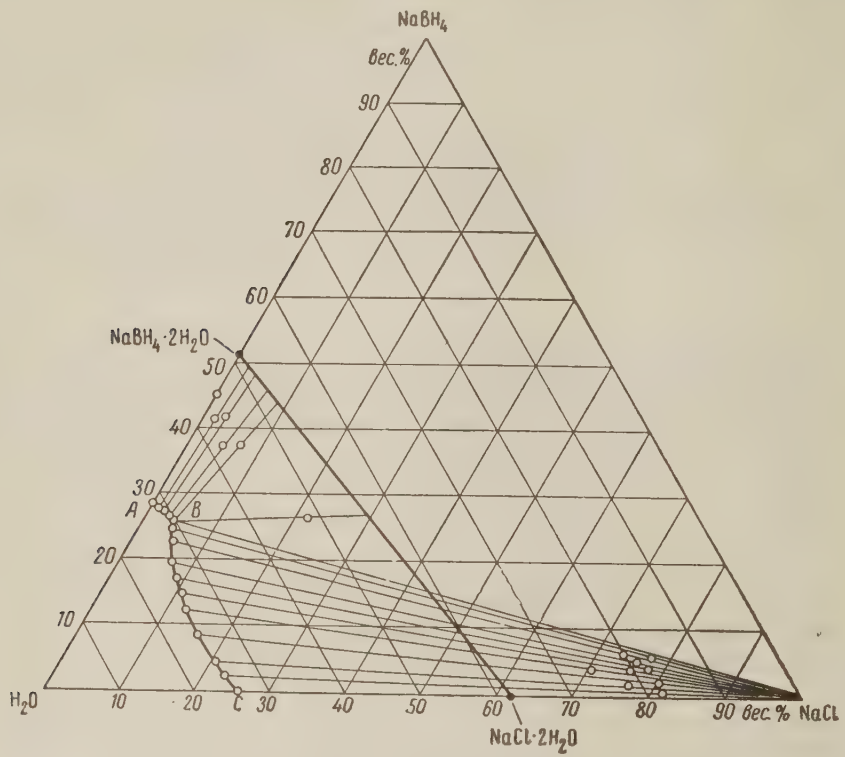


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $NaBH_4$ — NaCl — H_2O при 0° С

лизации безводного NaCl, хорошо сходятся в одной точке (рис. 1), то лучи, соответствующие кристаллизации другой твердой фазы, расходятся; следовательно, вторая ветвь изотермы растворимости AB (от 0 до 4,3 вес.% NaCl) соответствует кристаллизации твердых растворов на основе дигидрата борогидрида натрия, по-видимому, состава: $Na(BH_4, Cl)\cdot 2H_2O$.

Изотерма растворимости 0° С тройной системы $NaBH_4$— NaBr — H_2O (рис. 2) показывает на кристаллизацию лишь одной твердой фазы — непрерывного твердого раствора между $NaBH_4\cdot 2H_2O$ и $NaBr\cdot 2H_2O$. Растворимость этого твердого раствора равномерно (почти по прямой линии) падает от 28,3 вес.% $NaBH_4$ (точка A) до 44,6% NaBr (точка B). Состав твердой фазы соответственно постепенно изменяется от чистого $NaBH_4\cdot 2H_2O$ (точка C) до чистого $NaBr\cdot 2H_2O$ (точка D).

Полученные результаты подтверждают близость физико-химических свойств борогидридного иона и ионов галогенидов, на которую указывал Штокмайер с сотр. (9). Наши данные находятся также в согласии с общими закономерностями образования твердых растворов с точки зрения величины ионных радиусов и коэффициентов поляризуемости соответствующих ионов.

Ионные радиусы для BH_4^-, Cl^- - и Br^--ионов составляют 2,03 Å (9), 1,81 Å и 1,96 Å (9) и, соответственно, коэффициенты поляризуемости 3,94 $Å^3$ (10) 3,05 $Å^3$ и 4,17 $Å^3$ (11). Из сравнения кристаллохимических радиусов и коэффициентов поляризуемости видно, что борогидридный ион по своим свойствам стоит ближе к бромид-иону, чем к хлорид-иону. Этим и можно объяснить, почему между $NaBH_4\cdot 2H_2O$ и $NaBr\cdot 2H_2O$ при 0°С образуется непрерывный ряд твердых растворов, а между $NaBH_4\cdot 2H_2O$ и $NaCl\cdot 2H_2O$ твердые

растворы образуются лишь со стороны $NaBH_4 \cdot 2H_2O$, в узком интервале концентраций (от 0 до ~8 вес.% NaCl).

Настоящая работа вместе с предыдущей ([1,2]) показывает, что на системы с участием борогидридного иона распространяются общие закономерности

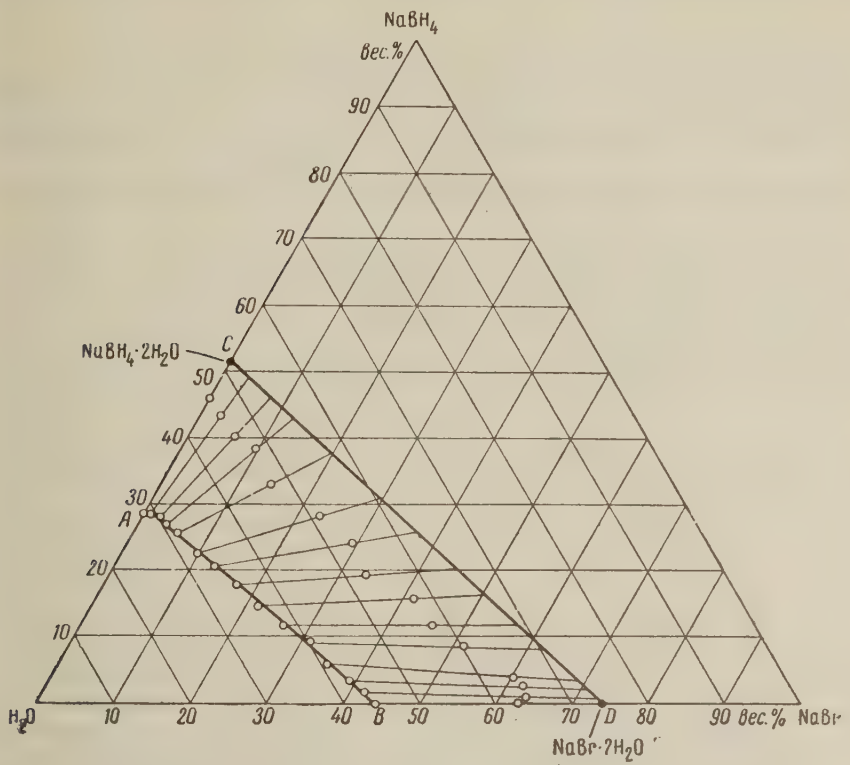


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $NaBH_4$ — NaBr — H_2O при 0° С

образования основных типов диаграмм состояния в соответствии с физико-химическими свойствами кристаллизующихся солей.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
2 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Михеева, В. Б. Брейцис, ДАН, **131**, 1349 (1960). [2] В. И. Михеева, В. Б. Брейцис, ЖНХ, № 11 (1960). [3] W. H. Stockmayer, D. W. Rice, C. C. Stephenson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1980 (1955). [4] E. H. Jensen, A Study on Sodium Borohydride, Copenhagen, 1954, p. 24. [5] Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Berlin, **7**. Syst. № 21, 432 (1928). [6] F. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906). [7] D A. Lyttle, E. H Jensen, W. A. Struck, Anal. Chem., **24**, 1843 (1952). [8] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, J. Chem. Phys., **22**, 434 (1954). [9] H. Landolt, R. Börnstein, Physicalisch - chemische Tabellen, 6. Aufl., **1**, 4 (1955). [10] A. M. Soldate, J. Am. Chem. Soc., **69**, 987 (1947). [11] Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, М., 1960, стр. 169.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. С. КОЧЕТКОВА и Р. Б. МАТЕРИКОВА

АЦЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕНТАЭТАНОДИФЕРРОЦЕНА

Нами получены моно- и диацетилпентаэтанодиферроцен — продукты ацилирования нового ароматического соединения пентаэтанодиферроцена ([2]), который образуется в реакции ферроцена с 1,2-дихлорэтаном в присутствии безводного хлористого алюминия, причем оказалось, что полученное нами ранее в этой реакции вещество с т. пл. 135° и названное «диферроценилэтан» ([1]) является смесью изомеров диферроценилэтана-1,1 и небольшого количества диферроценилэтана-1,2.

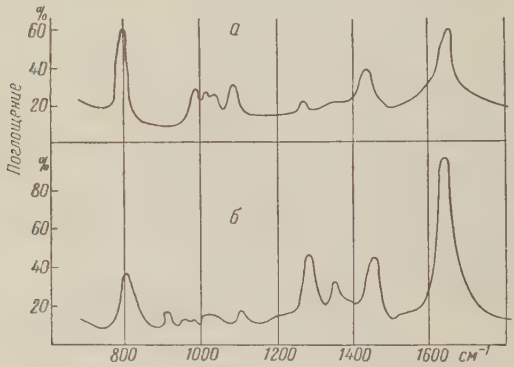


Рис. 1. И.-к. спектры: *а* — моноацетилпентаэтанодиферроцена (0,0101 г в 0,8997 г KBr), *б* — диацетилпентаэтанодиферроцена (0,0061 г в 0,7990 г KBr)

Позднее нам удалось выделить оба изомера в индивидуальном состоянии, несколько видоизменив методику обработки продуктов реакции (подробнее в экспериментальной части). После очистки хроматографированием на окиси алюминия в смеси бензол: *н*-гептан 1:1 получены: диферроценилэтан-1,1 с т. пл. 147—149° ([5]) и диферроценилэтан-1,2 с т. пл. 192—192,5°, последний идентичен с образцами, полученными одним из нас и Крицкой ([4,5])*, а также одним из нас, Э. Г. Переваловой и Ю. Т. Устынюком ([6]).

Ацилирование пентаэтанодиферроцена уксусным ангидридом в присутствии 85% фосфорной кислоты дает моноацетильное производное, ацилирование хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия в хлористом метилене (растворитель) дает диацетилпентаэтанодиферроцен и другие полиацетилпентаэтанодиферроцены.

Моноацетилпентаэтанодиферроцен — желтоватый порошок, хорошо растворимый в спирте, ацетоне, бензоле, хуже — в воде и эфире. Перекристаллизован из абсолютного спирта. Диацетилпентаэтанодиферроцен — оранжево-желтый порошок, перекристаллизован из *н*-гептана. Ацилирование подтверждает предложенную ранее структуру пентаэтанодиферроцена.

И.-к. спектры ацетильных производных содержат характеристическую частоту в области 1670 $см^{-1}$ (карбонильная группа), кроме того, моноацетилпентаэтанодиферроцен содержит частоты в области 1000 и 1100 $см^{-1}$

---

* В этих работах ([1,5]), а также в работах иностранных авторов ([9,10]) 1,2-диферроценилэтан был получен конденсацией формальдегида с ферроценом и был ошибочно принят за вещество строения $C_{10}H_8Fe\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2\end{matrix}C_{10}H_8Fe$ (сравн. ([11])).

(свободное кольцо ферроцена); диацетилпентаэтанодиферроцен не содержит частот в области 1000 и 1100 $см^{-1}$, следовательно обе ацетильные группы входят в разные кольца пентаэтанодиферроцена (см. рис. 1б). Наличие двух незамещенных колец в пентаэтанодиферроцене можно считать, таким образом, доказанным.

Кроме того, получены новые физико-химические данные, подтверждающие структуру пентаэтанодиферроцена. Спектры ядерного магнитного резонанса (см. табл. 1) показывают отсутствие метильных групп в пентаэтанодиферроцене при наличии их в эталонах — этилферроцене ([3]) и дифероценилэтане-1,1 (сравн.([5])).

Таблица 1

Таблица относительных химических сдвигов по данным спектров я. м. р.

	$H_{бензола}$	H	H_{CH}	H_{CH_2}	H_{CH_3}	$H_{CH}-H$	$H_{CH_2}-H$	$H_{CH_3}-H$
Ферроцен	0	3,22	—	—	—	—	—	—
Этилферроцен	0	3,34		5,35	6,56		2,02	3,22
Трибутилферроцен	0	3,29	—	—	5,86	—	—	2,59
Пентаэтанодиферроцен	0	3,29	—	5,35	—	—	2,16	—
Диизопропилферроцен ([7])	2,72	5,97	7,36	—	8,86	1,39	—	2,89
Дифероценилэтан-1,1 ([8])		5,86	6,58	—	8,86	0,72	—	3,00
Дифероценилэтан-1,2								

Пентаэтанодиферроцен и его ацетильные производные — аморфны, не имеют четких температур плавления, постепенно темнеют и размягчаются около 100°. Однако термограммы, полученные на пирометре Курнакова ПК-55, показывают, что на кривой нагревания, снятой до 200°, не отмечено каких-либо экзо- или эндотермических эффектов.

Спектры ядерного магнитного резонанса любезно определены Ю. Ю. Самитовым; и.-к. спектры определены Н. А. Чумаевским. Термографические измерения выполнены В. М. Кожиным и Е. И. Ярембашем, за что авторы выражают им свою глубокую благодарность.

Разделение продуктов реакции ферроцена с дихлорэтаном. Реакция ферроцена (40 г, 0,21 моля) с дихлорэтаном 200 мл, 2,5 моля) в присутствии безводного хлористого алюминия описана нами ранее.

После разложения реакционной смеси обычным способом и удаления растворителя продукты реакции экстрагированы метанолом в аппарате Сокслета. Твердый остаток из гильзы аппарата Сокслета обработан эфиром (50 мл на 1 г вещества) и переосажден в метанол (10-кратный избыток). Получен пентаэтанодиферроцен, 1—2 г.

Остаток, не растворившийся в этом количестве эфира, переосажден из бензола 10-кратным количеством метанола. Получено 1—2 г полимера, мол. вес 2300. Все маточные растворы из аппарата Сокслета, а также растворы после переосаждения образцов из эфира и бензола упарены досуха без нагрева. Остаток подвергнут хроматографированию на Al_2O_3 из смеси бензол : гептан 1 : 1 на колонке высотой 1 м, диаметром 29 мм, порциями по 1 г, со скоростью 5 мл/мин. Всего получено: I — масло, n_D^{20} 1,6056 (3,17 г); II — ферроцен, т. пл. 172° (5 г); III — дифероценилэтан-1,1, т. пл. 147—149° (1,05 г); IV — промежуточные фракции масло + дифероценилэтан-1,1 (2,25 г); V — масло, $n^{20}D$ 1,6530 (1,8 г); VI — дифероценилэтан-1,2, т. пл. 192—192,5° (0,1 г). Вес 0,6 г.

Ацетилпентаэтанодиферроцен $C_{30}H_{29}Fe_2 — COCH_3$. Смесь 2,5 г пентаэтанодиферроцена, 5 г уксусного ангидрида, 0,5 мл 85% фосфорной кислоты нагрета до 100 — 105° в течение 15 мин. Затем смесь вы-

лита на лед, промыта раствором 4 г бикарбоната натрия в 5 мл воды и затем водой. Темный порошок (2,6 г) растворим в *н*-гептане, эфире, ацетоне, спирте, хуже — в воде. После перекристаллизации из абсолютного спирта получен желтоватый порошок, температура плавления в запаянном капилляре 105—110° (с разложением).

Найдено %: C 70,87; 70,99; H 6,25; 6,23; Fe 20,51; 20,35
$C_{32}H_{32}Fe_2O$. Вычислено %: C 70,60; H 5,80 Fe 20,15

Мол. вес (бензол, криоскопия): найдено 539, $C_{32}H_{32}Fe_2O$. Вычислено 544,28.

Диацетилпентаэтанодиферроцен. В раствор 2 г пентаэтанодиферроцена в 20 мл хлористого метилена прибавлен постепенно раствор 0,65 мл хлористого ацетила, 1,04 г безводного хлористого алюминия в 20 мл хлористого метилена. Наблюдалось небольшое разогревание. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 5 час. После стояния в течение ночи реакционная масса вылита в смесь льда и HCl (1 : 1), экстрагирована эфиром, бензолом. Все растворы соединены вместе, промыты 5% раствором соды, водой, высушены безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя в вакууме (20 мм) получено 1,62 г темно-красного осадка, после хроматографирования на силикагеле из бензола получено 0,3 г оранжевого порошка. Перекристаллизован из *н*-гептана. Темнеет выше 80° С.

Найдено %: C 69,55; H 5,64; Fe 17,04
$C_{34}H_{34}Fe_2O_2$. Вычислено %: C 69,60; H 5,85; Fe 19,10 (на Fe_2O_3)

Мол. вес (бензол, криоскопия): найдено 583, вычислено для $C_{34}H_{34}Fe_2O$ 586,31. Кроме того, выделена смесь изомеров триацетилпентаэтанодиферроцена и тетраацетилпентаэтанодиферроцена.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **109**, № 3, 543 (1956). [2] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **126**, № 2, 307 (1959). [3] А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 242. [4] А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 253. [5] А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицина, Б. Л. Локшин, И. И. Крицкая, ДАН, **117**, 433 (1957). [6] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Ю. Т. Устынюк, ДАН, **133**, № 5 (1960). [7] C. V. D. Tiers, J. Phys. Chem., **62**, 1156 (1958). [8] K. L. Rinehart, C. J. Michejda, P. A. Kittle, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2082 (1960). [9] V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3009 (1955). [10] M. Rosenblum, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5443 (1958). [11] K. L. Rinehart, C. J. Michejda, P. A. Kittle, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3162 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Г. И. НИКИШИН, Г. В. СОМОВ и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ 1,14-ТЕТРАДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ И 1,15-ПЕНТАДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

Наиболее рациональными методами синтеза высокомолекулярных α,ω-дикарбоновых кислот являются электролиз солей полуэфиров дикарбоновых кислот ([1])

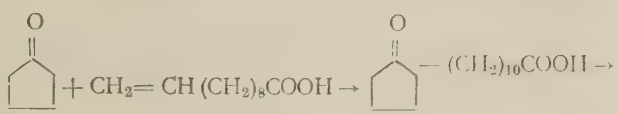
$$2ROOC(CH_2)_nCOO^- \xrightarrow{-2e} ROOC(CH_2)_{2n}COOR + 2CO_2$$

и восстановительная димеризация α, α, α, ω -тетрахлоралканов ([2])

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \xrightarrow{H_2} (Cl(CH_2)_nCCl=)_2 \xrightarrow{NaCN} (NC(CH_2)_nCCl=)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (HOOC(CH_2)_nCCl=)_2 \rightarrow HOOC(CH_2)_{2n+2}COOH$$

Караш с сотр. ([3]) показали, что при облучении ультрафиолетовым светом смеси циклогексанона и октена-1 образуется 2-октилциклогексанон с выходом 20—30%.

В результате детального изучения реакций свободнорадикального присоединения кислот и спиртов к α-олефинам нами были найдены оптимальные условия получения аддуктов с высокими выходами ([4]). С учетом этих условий, в настоящем исследовании мы осуществили реакции присоединения циклопентанона и циклогексанона к ундециленовой кислоте в присутствии перекиси трет-бутила. Реакции проводились при молярном соотношении кетон : ундециленовая кислота: перекись = 3 : 0,3 : 0,06, с циклопентаноном при 130—132°, с циклогексаноном при 151—153°. Кислота и перекись добавлялись к кетону по каплям в течение 6—6,5 час. Выход аддукта 1 : 1 с циклопентаноном 69,5%, с циклогексаноном 50%. 11-(2′-кетоциклопентил)-ундекановая кислота была окислена в 5-кетотетрадекан дикарбоновую-1,14 кислоту, а последняя с помощью гидразин-гидрата восстановлена в 1,14-тетрадекандикарбоновую кислоту.



$$\rightarrow HOOC(CH_2)_3CO(CH_2)_{10}COOH \rightarrow HOOC(CH_2)_{14}COOH$$

Аналогично из 11-(2′-кетоциклогексил)-ундекановой кислоты была получена 1,15-пентадекандикарбоновая кислота.

Экспериментальная часть

11-(2′-кетоциклопентил)-ундекановая кислота. К 200 г (2,4 моля) циклопентанона при 130—132° в течение 6,5 часа добавлен раствор 55,3 г (0,3 моля) ундециленовой кислоты, 8,8 г (0,06 моля) перекиси в 52,3 г (0,6 моля) циклопентанона. Реакционная смесь нагревалась еще 2 часа, после чего при перегонке из нее было выделено 5 г не вошедшей

в реакцию ундециленовой кислоты, 56 г 11-(2′-кетоциклопентил)-ундекановой кислоты, остаток 16 г. Выход 11-(2′-кетоциклопентил)-ундекановой кислоты в расчете на взятую ундециленовую кислоту 69,5%, т. кип. 213—220° (2 мм), т. пл. 51,6—52° (из ацетона).

Найдено %: C 71,46; 71,36; H 10,50; 10,30
$C_{16}H_{28}O_3$. Вычислено %: C 71,60 H 10,51

Семикарбазон, т. пл. 166,5—167,5° (из спирта)

Найдено %: C 62,56; 62,69; H 9,51; 9,57
$C_{17}H_{31}O_3N_3$. Вычислено %: C 62,74; H 9,60

5-кетотетрадекандикарбоновая-1,14 кислота. Окисление проводилось в условиях, разработанных В. В. Коршаком и сотр. ([5]). К раствору 50 г серной кислоты в 85 мл воды при 55° и интенсивном перемешивании было добавлено 55 г (0,205 моля) расплавленной 11-(2′-кетоциклопентил)-ундекановой кислоты, а затем при этой же температуре (охлаждение) в течение 20 мин. раствор 31 г хромового ангидрида и 50 г серной кислоты в 50 мл воды. Перемешивание реакционной смеси при 55° продолжалось еще 3 часа. Затем твердая масса на воронке Бюхнера была отделена от жидкости, растворена в ацетоне, раствор ацетона профильтрован, фильтрат упарен. Выпавшая кислота была отделена от маточного раствора, вновь растворена в ацетоне, раствор ацетона декантирован, профильтрован и упарен. Полученная 5-кетотетрадекандикарбоновая-1,14 кислота перекристаллизована из бензола. Выход 74% (45,6 г), т. пл. 123,5—123,8°.

Найдено %: C 63,76; 63,49; H 9,38; 9,35
$C_{16}H_{28}O_5$. Вычислено %: C 63,97; H 9,40

Семикарбазон, плавится с разложением при 134°

Найдено %: C 56,14; H 8,81
$C_{17}H_{31}O_5N_3$. Вычислено %: C 57,12; H 8,74

1,14-тетрадекандикарбоновая кислота. К раствору 8,5 г NaOH и 8,5 мл гидразингидрата в 75 мл диэтиленгликоля было прибавлено 7,5 г (0,025 моля) 5-кетотетрадекандикарбоновой-1,14 кислоты. Смесь нагревалась 2 часа при 142°, после чего избыток гидразингидрата и вода были отогнаны и нагрев продолжался еще 4 часа при 210°. К охлажденной реакционной смеси были добавлены 50 мл воды и соляная кислота до получения слабокислой среды. Фильтрованием жидкая фаза была отделена от образовавшейся 1,14-тетрадекандикарбоновой кислоты, выход которой после перекристаллизации составил 88% (6,3 г), т. пл. 126° (из ацетона).

Найдено %: C 66,98; 66,81; H 10,56; 10,48
$C_{16}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 67,10; H 10,56

Литературные данные ([6]): т. пл. 124—124,2°.

11-(2′-кетоциклогексил)-ундекановая кислота. К 240 г (2,44 моля) циклогексанона при 151—153° в течение 6 час. добавлялся раствор 55,3 г (0,3 моля) ундециленовой кислоты и 8,8 г (0,06 моля) перекиси в 55 г (0,56 моля) циклогексанона, после чего реакционная смесь нагревалась еще 2 часа при этой же температуре. Из реакционной смеси при перегонке в вакууме выделено 18,5 г не вошедшей в реакцию ундециленовой кислоты, 42,7 г кетокислоты, остаток 13 г. Выход 11-(2′-кетоциклогексил)-ундекановой кислоты в расчете на взятую ундециленовую кислоту 50%, на вступившую в реакцию 75%, т. пл. 64° (из ацетона).

Найдено %: C 72,11; 79,09; H 10,71; 10,60
$C_{17}H_{30}O_3$. Вычислено %: C 72,30; H 10,70

Семикарбазон, т. пл. 135—136° (из спирта)

Найдено %: C 63,72; 63,85; H 10,03; 10,06
$C_{18}H_{33}O_3N_3$. Вычислено %: C 63,68; H 9,80

6-кетопентадекандикарбоновая-1,15 кислота. Окисление 11-(2′-кетоциклогексил)-ундекановой кислоты (проводилось при 65°) и выделение из реакционной массы образующейся 6-кетопентадекандикарбоновой 1,15 кислоты осуществлялось по той же методике, которая применялась при получении 5-кетотетрадекандикарбоновой-1,14 кислоты. Выход 6-кетопентадекандикарбоновой-1,15 кислоты 78%, т. пл. 109,5—110,5° (из бензола).

Найдено %: C 65,19; 65,12; H 9,78; 9,68
$C_{17}H_{30}O_5$. Вычислено %: C 64,94; H 9,62

Семикарбазон, т. пл. 161—161,3° (из спирта).

Найдено %: C 58,16; 58,20; H 9,08; 9,03
$C_{19}H_{33}O_5N_3$. Вычислено %: C 58,20; H 8,96

1,15-пентадекандикарбоновая кислота. К раствору 6,6 г NaOH и 7 мл гидразингидрата в 60 мл этиленгликоля было прибавлено 6,3 г (0,02 моля) 6-кетопентадекандикарбоновой-1,15 кислоты. Далее аналогично синтезу 1,14-тетрадекандикарбоновой кислоты.

Получено 5,6 г (выход 93%) 1,15-пентадекандикарбоновой кислоты с т. пл. 119° (из ацетона)

Найдено %: C 67,53; 67,66; H 10,63; 10,72
$C_{17}H_{32}O_4$. Вычислено %: C 67,96; H 10,74

Литературные данные (6): т. пл. 118°.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Усп. хим., **29**, 364 (1960). [2] А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Т. А. Кост, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 657. [3] M. S. Kharasch, J. Kuderna, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **18**, 1225 (1953). [4] А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Ю. Н. Огибин, ДАН, **131**, № 3 (1960); авт. свид. 133059 (1960). [5] В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Е. М. Морозова, ЖОХ, **30**, 907 (1960). [6] P. Chuit, Helv. chim. Acta, **9**, 274 (1926).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ и М. П. МИХАЙЛОВА

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ЭКСТРАГИРУЕМОГО КОМПЛЕКСА

В работах по изучению диаграмм многокомпонентных экстракционных систем ([1-3]) введено понятие о луче экстракции — линии, по которой происходит изменение состава водной фазы в ходе процесса экстракции. Луч экстракции начинается в точке состава, отвечающей концентрации исходного раствора, и заканчивается в точке, отвечающей одному из составов равновесной водной фазы.

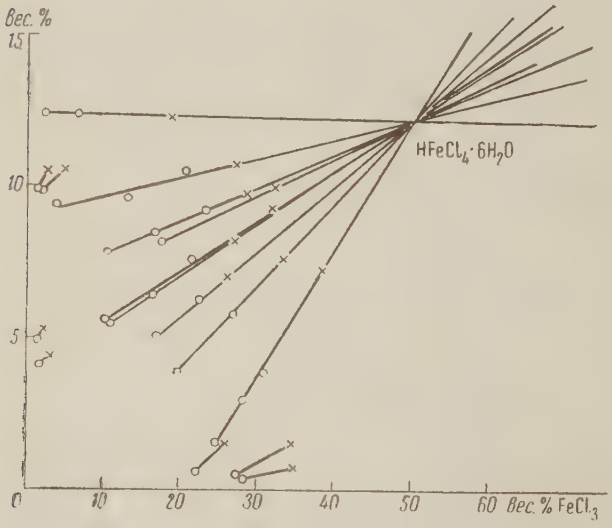


Рис. 1. Лучи экстракции в системе $FeCl_3$ — HCl — H_2O — $(C_2H_5)_2O$

При рассмотрении вопроса о форме луча экстракции в четырехкомпонентных системах типа экстрагируемое вещество—высаливатель—вода — экстрагент сделаем следующие допущения:

1) Органический экстрагент практически нерастворим в водной фазе, состав которой описывается, следовательно, в пределах трехкомпонентной системы.

2) В некоторой области диаграммы (в нашем случае в части области расслоения) в органическую фазу экстрагируется только одно соединение определенного состава (при этом количество молекул экстрагента, входящих в экстрагируемый комплекс, в рассмотрение не принимается).

Тогда легко показать, что при выражении состава водной фазы в весовых (или молекулярных) процентах лучи экстракции будут прямыми линиями, пересекающимися в точке, соответствующей составу экстрагируемого комплекса. Таким образом, излучение лучей экстракции является одним из способов установления состава экстрагируемой формы. Предлагаемый здесь метод определения состава экстрагируемой формы по существу аналогичен известному методу «остатков» Шрейнемакерса, применяемому при определении состава твердой фазы в трехкомпонентных системах, и обладает поэтому всеми общеизвестными для него достоинствами.

Этот метод был использован нами для определения состава экстрагируемой формы в изученной ранее ([4]) системе $FeCl_3$ — HCl — H_2O — $(C_2H_5)_2O$.

Второе из сделанных выше допущений означает, что собственная экстракция воды, соляной кислоты и хлорного железа в эфирную фазу в области применимости этого метода должна быть мала по сравнению с экстракцией их

в виде комплекса $m FeCl_3 \cdot n HCl \cdot p H_2O$. Очевидно, это имеет место лишь при экстракции из растворов, являющихся сравнительно концентрированными и по соляной кислоте, и по хлорному железу. В начале координат (где велика собственная экстракция воды) и вблизи обеих координатных осей (где нельзя пренебрегать собственной экстракцией $FeCl_3$ и HCl) должно происходить поэтому искривление лучей экстракции. При работе в области концентрированных растворов собственная экстракция воды и HCl может быть уменьшена предварительным насыщением эфира раствором соляной кислоты соответствующей концентрации. Полученные таким образом лучи экстракции изображены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, значительная часть лучей экстракции прямолинейна и пересекается в одной точке, отвечающей составу экстрагируемого комплекса $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$. Заметно также искривление лучей экстракции в областях, примыкающих к координатным осям. Таким образом, $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$ является лишь доминирующей формой перехода хлорного железа в эфирную фазу в значительной области составов. При недостаточной концентрации какого-либо из компонентов в водной фазе эфирная фаза также обедняется соответствующим компонентом.

Нами установлена преимущественная экстракция хлорного железа в диэтиловый эфир в виде $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$, что согласуется с полученными иным путем данными других авторов. Положение об экстракции хлорного железа из солянокислых растворов в виде комплексной кислоты $HFeCl_4$ общепринято ([5]). Отношение $FeCl_3 : H_2O$ в органической фазе, по данным различных авторов, составляет 1 : 4,5 — 6 ([4–6]).

Мы полагаем, что описанный здесь метод определения состава экстрагируемой формы связан с минимальным количеством произвольных допущений и вследствие этого может найти широкое применение при изучении экстракционных равновесий.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
14 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, ЖНХ, **3**, 1037 (1958). [2] А. В. Николаев, ДАН, **129**, 582 (1959). [3] А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, И. И. Яковлев, ЖНХ, **8**, 1832 (1960). [4] N. H. Nachtrieb, J. G. Conway, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3547 (1948). [5] J. Axelrod, E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., **62**, 33 (1940). [6] R. J. Myers, D. E. Metzler, J. Am. Chem. Soc., 72, 3767 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО и И. П. ЗЯТЬКОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

Приведенная в литературе интерпретация частот инфракрасных спектров поглощения органических перекисей в ряде случаев противоречива и вызывает сомнения.

Шрив с сотр. ([1]) указывают, что перекиси фталоила, *n*-хлорбензоила и бензальдегида имеют сильную полосу поглощения с частотой около 1000 см$^{-1}$. С другой стороны, перекись ди-трет.-бутила поглощает при 880 см$^{-1}$. Эти данные подтверждены в работе ([2]). Авторы работ ([1,2]) считают упомянутые полосы поглощения характерными для колебаний — O — O — группы ароматических и алифатических перекисных соединений.

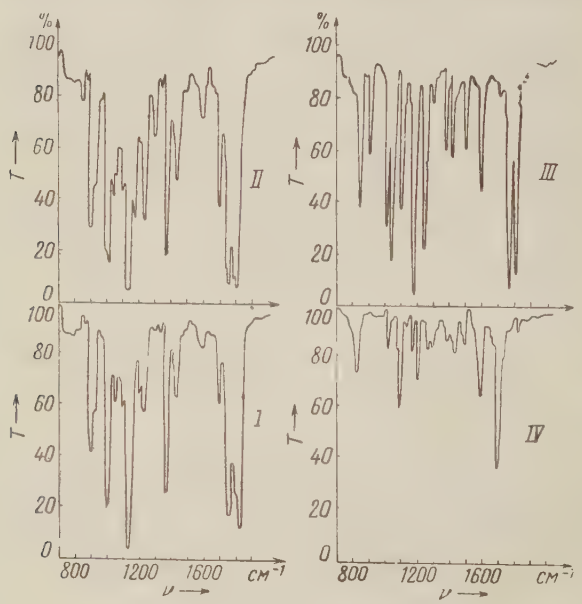


Рис. 1. Спектры пропускания растворов в CCl_4 смеси *n*-хлорбензальдегида с уксусным ангидридом: до окисления (*I*); после 3 час. окисления (*II*); 0,1*M* раствора в CCl_4, получившейся в процессе реакции окисления перекиси ацетил-*n*-хлорбензоила (*III*); 0,1*M* раствора в CCl_4 *n*-хлорбензальдегида (*IV*)

Поиски характерного поглощения для связей — O — O — в органических перекисях другими исследователями ([3-5]) не дали положительных результатов.

И.-к. спектры соединений, содержащих гидроперекисную группу ROOH, изучены более подробно ([1,6-8]). Предварительная интерпретация спектров четырех несимметричных диацильных перекисей приведена в работе ([9]).

Однако для обнаружения органических перекисных соединений, образующихся в ходе реакции окисления, по и.-к. спектрам литературных данных недостаточно, тем более что наличие частоты 880 или 1000 см$^{-1}$ однозначно не указывает на присутствие перекисной группы O — O, колебания которой не характеристичны ([10]).

Установление закономерностей в спектральном проявлении колебаний группы $-\overset{\|}{C}-O-O-\overset{\|}{C}-$ для перекисей вида $R-\overset{\|}{C}(O)-O-O-\overset{\|}{C}(O)-R'$ требует большого экспериментального материала. Весьма целесообразно проследить те изменения в и.-к. спектрах, которые происходят в процессе реакции окисления и образования перекисных соединений.

С этой целью нами были изучены и.-к. спектры четырех несимметричных диацильных перекисей: ацетил-*n*-хлорбензоила, ацетил-*м*-хлорбензоила,

ацетил-*о*-хлорбензоила и пропионилбензоила. Для первых трех перекисей, а также исходных альдегидов и гидридов были получены спектры (рис. 1, 2, 3) в области пропускания призмы NaCl спектрометра ИКС-14. Исследовались 0,1 *М* растворы перекисей в CCl_4 при толщине поглощающего слоя 0,25 мм. Для перекиси пропионилбензоила спектры (рис. 4) получены на ИКС-11 при толщине поглощающего слоя 0,1 мм. И.-к. спектры перекисей ацетил-*о*-хлорбензоила и пропионилбензоила исследуются впервые.

Из рисунков видно, что в процессе окисления образцов в их спектрах появляются новые полосы, которые отсутствуют в неокисленных образцах, а также в спектрах исходных альдегидов и ангидридов. Сюда относится малоинтенсивная полоса при 845—860 $см^{-1}$ (рис. 1, *II*; рис. 2, *II—IV*; рис. 3, *II—IV*), наблюдаемая в спектрах всех приведенных перекисей. В области 1000—1030 $см^{-1}$ и 1030—1050 $см^{-1}$ в процессе окисления образцов появляются две полосы, очень хорошо выраженные в спектрах перекисей. Интенсивность полосы в области спектра 1030—1050 $см^{-1}$ зависит от положения заместителя в кольце и появление ее в спектре, очевидно, не связано с образованием перекисной цепочки, а скорее обязано неплоским колебаниям бензольного кольца. У перекисей ацетил-*п*-хлорбензоила (рис. 1, *III*), ацетил-*м*-хлорбензоила (рис. 2, *V*) и ацетил-*о*-хлорбензоила (рис. 3, *V*) имеется очень интенсивная полоса поглощения с максимумом 1175 $см^{-1}$, которая возникает в спектре в процессе реакции окисления. Интенсивность и длина волны максимума поглощения не зависят от положения заместителя в кольце. Поглощение в этой области отсутствует в спектре перекиси пропионилбензоила (рис. 4, *IV*). Отсюда можно сделать вывод, что упомянутую частоту следует отнести к колебаниям группы — $C—CH_3$ на конце цепочки.

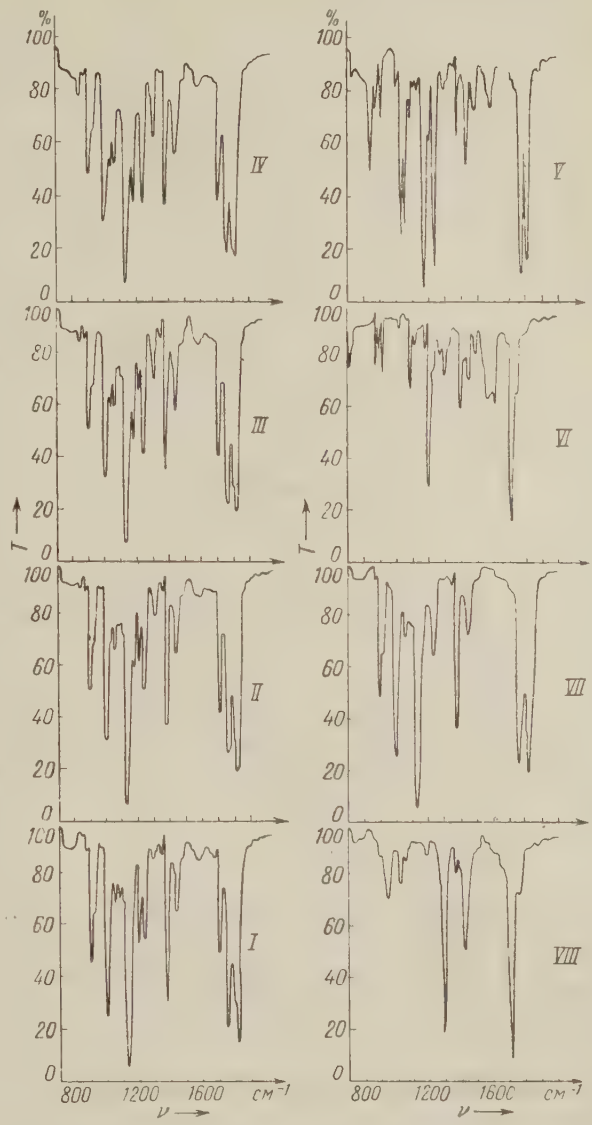


Рис. 2. Спектры пропускания растворов в CCl_4 *м*-хлорбензальдегида с уксусным ангидридом: до окисления (*I*); после 2 час. окисления (*II*); после 4 час. окисления (*III*); после 6 час. окисления (*IV*); 0,1*М* раствора в CCl_4, получившейся в процессе реакции окисления перекиси ацетил-*м*-хлорбензоила (*V*); 0,1*М* раствора в CCl_4 *м*-хлорбензальдегида (*VI*); 0,1*М* раствора в CCl_4 уксусного ангидрида (*VII*); 0,1*М* раствора в CCl_4 уксусной кислоты (*VIII*)

Очень наглядно на всех рисунках можно проследить возникновение в процессе реакции окисления полосы поглощения в области спектра 1220—1236 $см^{-1}$, очень интенсивной в спектрах всех чистых перекисей и отсутствующей в спектрах исходных альдегидов и ангидридов. Одновременно возникает полоса поглощения с максимумом 1300 $см^{-1}$ (рис. 1, *II*; рис. 2, *II—IV*; рис. 3, *II—IV*). Полоса поглощения 1300 $см^{-1}$ принадлежит уксусной кислоте, которая образуется наряду с перекисью в процессе реакции окисления. Подтверждением этому служит тот факт, что спектр уксусной кислоты имеет очень интенсивную полосу поглощения с максимумом 1300 $см^{-1}$ (рис. 2, *VIII*). Кроме нее в спектре уксусной кислоты имеется очень интенсивная полоса с максимумом 1710 $см^{-1}$, принадлежащая колебаниям C = O. В этой же области спектра 1704—1710 $см^{-1}$ исходные альдегиды также имеют полосу поглощения карбонильной группы. В ходе реакции окисления интенсивность полосы поглощения карбонильной группы исходных альдегидов должна уменьшаться. Однако интенсивность этой полосы в процессе реакции окисления несколько увеличивается, хотя и незначительно, что также указывает на образование в реакционной смеси уксусной кислоты.

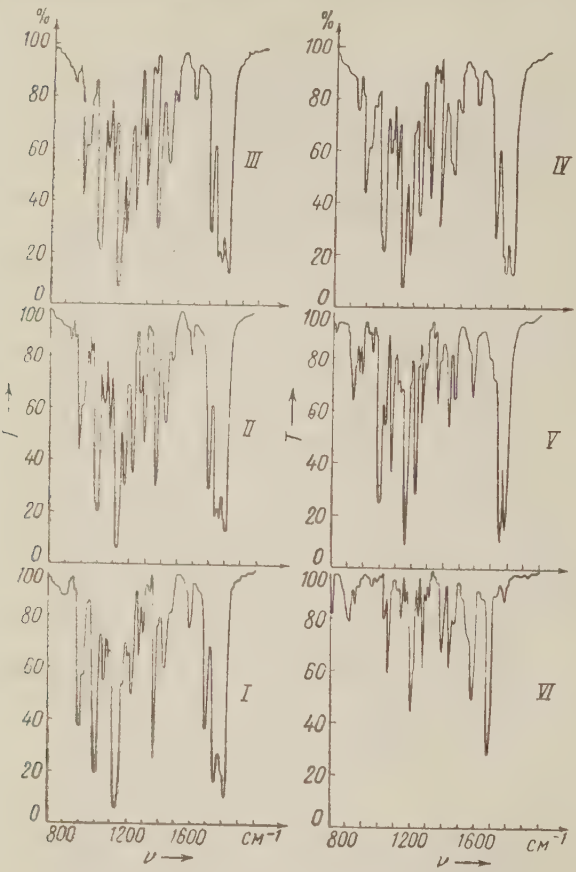


Рис. 3. Спектры пропускания растворов в CCl_4 смеси *о*-хлорбензальдегида с уксусным ангидридом: до окисления (*I*); после 20 мин. окисления (*II*); после 40 мин. окисления (*III*); после окончания окисления (*IV*); 0,1*M* раствора в CCl_4, получившейся в процессе реакции окисления перекиси ацетил-*о*-хлорбензоила (*V*); 0,1*M* раствора в CCl_4 *о*-хлорбензальдегида (*VI*)

В спектрах всех образцов до окисления имеются две очень интенсивные полосы с максимумами 1757—1760 $см^{-1}$ и 1815—1820 $см^{-1}$. Эти полосы принадлежат колебаниям C = O исходных ангидридов (рис. 2, *VII*; рис. 4, *V*). В спектрах образцов в процессе реакции окисления появляются новые полосы с максимумами 1770—1774 $см^{-1}$ и 1800—1805 $см^{-1}$, которые очень интенсивны в спектрах перекисей и принадлежат колебаниям C = O.

В области спектра 1300—1750 $см^{-1}$ в процессе реакции окисления образцов изменяется интенсивность полос с максимумами 1375—1380 $см^{-1}$ и 1445—1450 $см^{-1}$. Эти полосы наблюдаются в спектрах исходных альдегидов и ангидридов и могут быть отнесены к симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям C — CH_3- и CH_2-групп.

Во всех спектрах перекисей в области 1580—1630 $см^{-1}$ наблюдается очень слабая полоса поглощения. Она имеется в образцах до окисления, не претерпевает сколько-нибудь значительных изменений в процессе реакции окисления и наблюдается также в спектрах всех исходных альдегидов. Положение ее максимума, хоть и незначительно, но изменяется от положения заместителя в кольце. Вероятно, ее следует отнести к

колебаниям бензольного кольца. Затруднительна интерпретация полосы в области 1075 — 1100см$^{-1}$. Интенсивность ее велика в спектрах ацетил-*п*-хлорбензоиал, ацетил-*м*-хлорбензоила и мала в спектре перекиси ацетил-*о*-хлорбензоила. Она не образуется в процессе реакции окисления и имеется в спектрах исходных альдегидов для вышеуказанных трех перекисей.

Обсуждая полученные экспериментальные данные, необходимо отметить, что полосы поглощения с максимумами в области 845—860 см$^{-1}$, 1000—1030 см$^{-1}$ и 1220—1236 см$^{-1}$, образование которых происходит в процессе реакции окисления, связаны, очевидно, с образованием перекисной цепочки вида

$$-\overset{\|}{C}-O-O-\overset{\|}{C}-.$$

Как было отмечено выше, авторы работ ([1,2]) относят полосу в области 1000 см$^{-1}$ колебаниям — O — O — связи ароматических перекисей, а полосу 880 см$^{-1}$ — той же связи алифатического ряда перекисей. На наш взгляд, подобная интерпретация неубедительна. Наличие достаточно характеристических полос колебаний —O—O— у перекисей типа $R-\overset{\|}{C}-O-$ $-O-\overset{\|}{C}-R'$ является маловероятным. Более естественно предположить, что

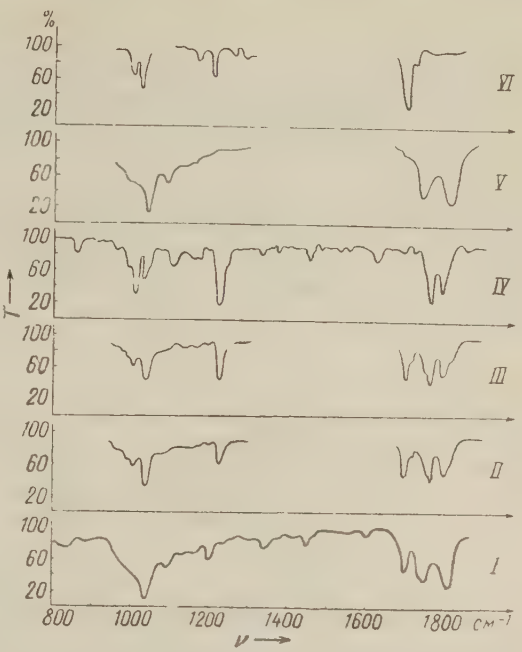


Рис. 4. Спектры пропускания растворов в CCl_4 смеси бензальдегида с пропионовым ангидридом: до окисления (*I*); после 2,5 час. окисления (*II*); после 5 час. окисления (*III*); 0,1*M* раствора в CCl_4, получившейся в процессе реакции окисления перекиси пропионилбензоила (*IV*); 0,1*M* раствора в CCl_4 пропионового ангидрида в областях спектра 950 — 1300, 1670 — 1900 см$^{-1}$ (*V*); 0,1*M* раствора в CCl_4 бензальдегида в областях спектра 950—1050, 1100—1300, 1670—1900 см$^{-1}$ (*VI*)

появление этих полос связано с колебаниями всей цепочки как целого, а не только связи —O — O—. Вероятно, эти полосы, особенно интенсивные в области 1000 — 1030 см$^{-1}$ и 1220—1236 см$^{-1}$, характерны для цепочки вида $-\overset{\|}{C}-O-O-\overset{\|}{C}-$ данного класса соединений. Работа по изучению и.-к. спектров других перекисных соединений будет нами продолжена.

Авторы выражают благодарность проф. Ю. А. Ольдекопу, Г. С. Былина, Н. Е. Нестерович за предоставление соединений.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
4 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. D. Shreve, M. R. Heether et al., Anal. Chem., **23**, 282 (1951). [2] Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957. [3] W. H. T. Davison, J. Chem. Soc., **1951**, 2456. [4] A. R. Philpotts, W. Thain, Anal. Chem., **24**, 638 (1952). [5] G. J. Minkoff, Proc. Roy. Soc., **A**, **224**, 176 (1954). [6] А. В. Карякин, В. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 636 (1953). [7] М. А. Ковнер, А. В. Карякин, А. П. Ефимов, Оптика и спектроскопия, **8**, 128 (1960). [8] H. R. Williams, H. S. Mosher, Anal. Chem., **27**, 517 (1955). [9] Ю. А. Ольдекоп, А. Н. Севченко и др., ДАН, **128**, 1201 (1959). [10] Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, **1949**.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИКОЛЕЙ НА ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 19 IX 1960)

Каталитическая дегидратация двухатомных спиртов в отличие от одноатомных мало изучена. Из триметиленгликоля при 250 — 350° на Al_2O_3 были получены аллиловый спирт, продукты его изомеризации, диспропорционирования и другие. Окись триметилена не обнаружена (1). Полную дегидратацию бутандиола-1,4 катализируют Al_2O_3, Cr_2O_3, $CaCl_2$, $CaHPO_4$, Na_3PO_4 на угле (2), а частичную дегидратацию в тетрагидрофуран — катионообменные смолы (3), кислоты (4), фосфаты, хлориды и другие (5). Бутен-2-диол-1,4 дегидратировался в дигидрофуран в присутствии кислот, Al_2O_3, ThO_2 и $AlPO_4$ (6). Пентандиол-1,5 обезвоживался на фосфоре в пентадиен-1,3 с выходом 37%, а на Al_2O_3 и каолине образовался тетрагидропиран, 42% (7). На ионообменных смолах образуется тетрагидропиран (3). При действии концентрированной серной кислотой из гександиола-1,6 были получены α-метилтетрагидропиран (8), а 57% H_2SO_4 — окись гексаметилена (9).

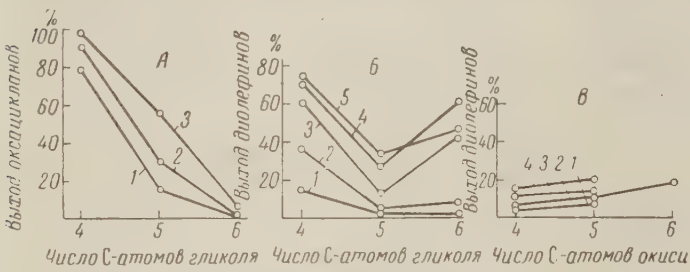


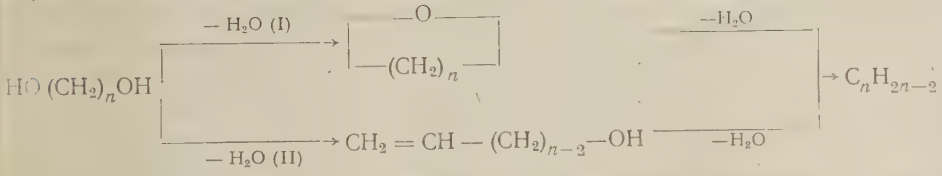
Рис. 1. Дегидратация гликолей C_4, C_5 и C_6: *А* — в оксациклаиы при 280° (*1*), 300° (*2*) и 320 (*3*); *Б* — в диолефины при 335° (*1*), 350° (*2*), 380° (*3*), 410° (*4*) и 420° (*5*); *В* — дегидратация оксациклаиов в диолефины при 390° (*1*), 400° (2), 410° (*3*) и 420° (*4*)

В настоящей работе исследовалась дегидратация ряда диолов в большом интервале температур в одинаковых условиях на одном и том же катализаторе. Параллельно изучалась дегидратация возможных промежуточных продуктов реакции — оксациклаиов и непредельных спиртов. Полученные результаты позволяют судить о влиянии структуры гликолей на направление реакции, об условиях, в которых они претерпевают лишь частичную дегидратацию в окись, и путях их полной дегидратации в диеновый углеводород.

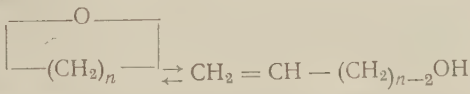
В интервале температур 280 — 320° гликоли C_4 и C_5 селективно дегидратируются в соответствующие окиси. На рис. 1*А* видно, что легкость образования оксациклаиов убывает в ряду: $C_4 > C_5 > C_6$. Тетрагидрофуран получается с большим выходом и при более низкой температуре, чем тетрагидропиран, который получается легче, чем окись гексаметилена. Выше 320 образуются также непредельные спирты и диолефиновые углеводороды.

Напряженность оксациклаиов (в ккал/моль) составляет для C_4 4,6, для C_5 — 0. Для C_3 и C_6 она, вероятно, близка к напряженности тиациклаиов, соответственно, C_3 19,8 и C_6 3,9 (10). Однако, как видно из рис. 1*В*, степень дегидратации оксациклаиов C_4 и C_5 в равных условиях оказалась примерно одинаковой, а для C_6 она заметно больше. Из сопоставления рис. 1*Б* и 1*В* следует, что оксацикланы труднее дегидратируются в диолефины, чем соответствующие гликоли. Тетрагидрофуран начинает дегидратироваться в дивинил при температуре, которая на 100° выше температуры дегидратации бутандиола в дивинил. Аналогично и тетрагидропиран заметно труднее обез-

воживается в пентадиены, чем пентандиол-1,5. Как видно из рис. 2*В*, максимальный выход гексенола — 17% (кривая 2) был получен при 350°, окиси гексаметилена — 32% при 380° (кривая *1*) и гексадиенов — 60% при 400° (кривая *3*). Интенсивное образование диолефина при температурах выше 350° при одновременном росте выхода окиси гексаметилена и снижении выхода гексенола показывает, что диолефин образуется главным образом из гексенола, который менее устойчив, чем окись. Действительно, при пропускании над катализатором при 400° степень превращения гексенола в гексадиен составила 75 — 80%, а окиси гексаметилена — 18%. Таким образом, образование диолефинов в этом процессе протекает преимущественно через стадию непредельных спиртов (II), а не через стадию оксациклановов (I).



Что касается непредельного спирта, то он может образоваться путем изомеризации оксациклана:



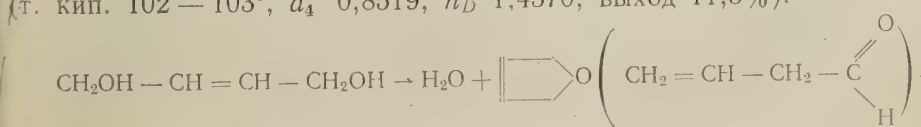
либо непосредственно дегидратацией диола. В наших опытах при 340° и выше из оксациклановов образовались диолефины, а непредельные спирты не были обнаружены. При дегидратации гликолей в тех же условиях наряду с диолефинами получались и непредельные спирты. Поэтому необходимо допустить, что при повышенных температурах изменяется механизм реакции и появляется направление II со значительно более высоким температурным коэффициентом, чем I. В случае пентандиола температурный коэффициент реакции (II) относительно мал, поэтому скорость образования диолефина меньше, чем из диолов C_4 и C_6, рис. 1*Б*.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в проточных условиях в кварцевой трубке. Объем катализатора 25 мл, размер зерен 2×3 мм. Приготовление катализатора описано в ([11]). Диолы (оксацикланы, непредельные спирты) пропускались равномерно со скоростью 17,5 мл/час. Жидкие продукты реакции сушились над прокаленным поташом и фракционировались на колонке 15т.т. Определялось содержание в них карбонильных групп и непредельных связей. Положение двойных связей определялось методом к. р. с. Выход вычислялся на пропущенное соединение.

Дегидратация триметиленгликоля (т. кип. 95°/5 мм, n_D^{20} 1,4396). Степень его превращения при 250, 300 и 350° составила соответственно 5, 20 и 49%. Основными продуктами реакции являются аллиловый спирт (т. кип. 96 — 97°, d_4^{20} 0,8569, n_D^{20} 1,4136) и пропионовый альдегид (т. кип. 47 — 49°, d_4^{20} 0,7970, n_D^{20} 1,3644). Окись триметилена не была обнаружена.

Дегидратация бутен-2-диола-1,4 (т. кип. 115 — 122°/8 мм, d_4^{20} 1,067, n_D^{20} 1,4732). При 280° степень превращения составила 60%. Основными продуктами реакции являются 2,5-дигидрофуран (т. кип. 66 — 67°, d_4^{20} 0,9560; n_D^{20} 1,4275, выход 25,8%) и кротоновый альдегид (т. кип. 102 — 103°, d_4^{20} 0,8519, n_D^{20} 1,4370, выход 11,5%):



Дегидратация бутандиола-1,4 (т. кип. 106°/5 мм, d_4^{20} 1,015, n_D^{20} 1,4478), рис. 2*А*. В интервале 260 — 320° образуется только тетрагидрофуран (т. кип. 64—65°, d_4^{20} 0,8878, n_D^{20} 1,4075), выход которого достиг 98% (кривая *1*):

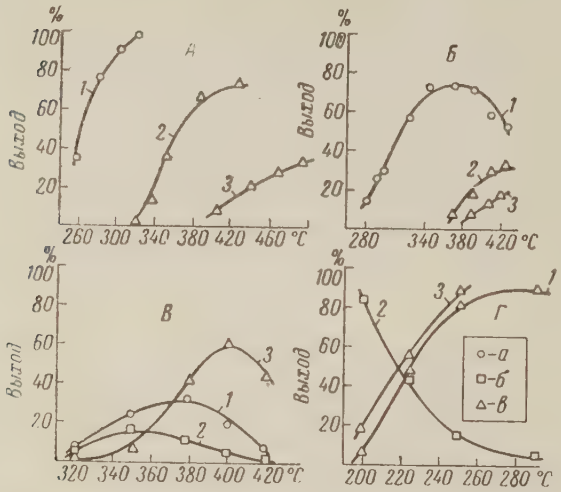
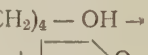
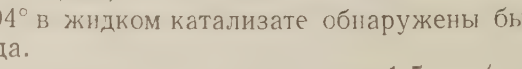


Рис. 2. Дегидратация бутандиола-1,4 и тетрагидрофурана (*А*), пентандиола-1,5 и тетрагидропирана (*Б*), гександиола-1,6 (*В*), 3,7-диметилоктандиола-1,7, и цитронеллола (*Г*): *а* — оксациклаиы, *б* — непредельные спирты, *в* — диолефины

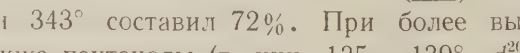


При более высоких температурах выход тетрагидрофурана снижается и образуются также дивинил (определен хроматографически), бутен-1-ол-4 (т. кип. 113 — 115°, d_4^{20} 0,8460, n_D^{20} 1,4244), бутен-2-ол-4 и масляный альдегид. При 336° выход газообразных продуктов составил 14%, а при 426° — 73%, если весь газ принять за дивинил (рис. 2, *2*). В опыте при 426° в газообразных продуктах определено 73% дивинила. Тетрагидрофуран при 340° полностью возвращается неизмененным. Его дегидратация в дивинил начинается при температурах выше 380° (криая *3*):

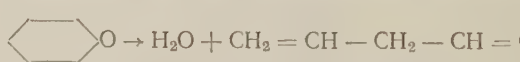


При 380 — 494° в жидком катализате обнаружены были только тетрагидрофуран и вода.

Дегидратация пентандиола-1,5 (т. кип. 115°/5 мм, d_1^{20} 0,9850, n_D^{20} 1,4512), рис. 2*Б*. В интервале 280 — 343° пентандиол селективно дегидратируется до тетрагидропирана (т. кип. 86,5 — 87,5°, d_4^{20} 0,8634, n_D^{20} 1,4280), кривая *1*:

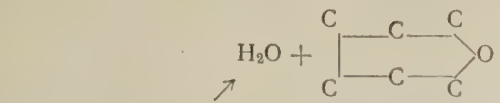


Выход его при 343° составил 72%. При более высоких температурах образуются также пентенолы (т. кип. 135 — 139°, d_4^{20} 0,8412, n_D^{20} 1,4377) и пентадиены (I, т. кип. 23 — 26°, n_D^{20} 1,3895, частота спектра к. р. с. 1647,3 см$^{-1}$; II, т. кип. 41 — 42°, n_D^{20} 1,4320, частота спектра к. р. с. 1651,1 см$^{-1}$; при гидрировании диена поглощается ~2 моля H_2), кривая *2*. При 423° выход пентадиенов составляет 33%. В отсутствие катализатора пентандиол при этой температуре не изменился. При 389 — 418° из тетрагидропирана образовались пентадиены (кривая *3*):



Дегидратация гександиола-1,6 (т. кип. 127°/5 мм, т. пл. 40°), рис. 2*В*. Продуктами реакции являются: окись гексаметилена, кривая *1* (т. кип. 119 — 120°, d_4^{20} 0,9037, n_D^{20} 1,4394, С 71,59%, Н 12,00%, и.-к. спектр как в ([12])), гексенолы (т. кип. 155 — 158°, d_4^{20} 0,8418, n_D^{20} 1,4375, частоты спектра к. р. с.: 1642 см$^{-1}$ и 1678 см$^{-1}$), кривая *2*, и гексадиен-1,5 (т. кип. 61 — 64°, d_4^{20} 0,7031, n_D^{20} 1,4110, при гидрировании поглощает

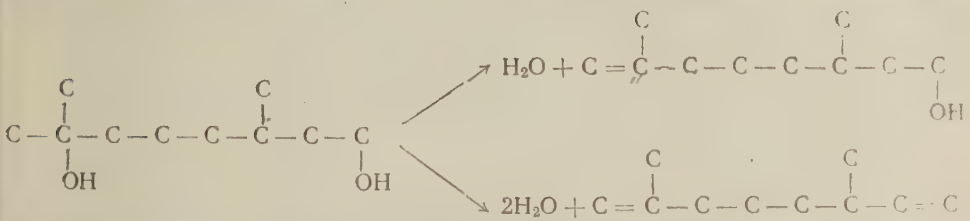
2 моля H_2, частота спектра к. р. с. 1642 $см^{-1}$), кривая *3*:



$$HO-(CH_2)_6-OH \rightarrow H_2O + CH_2=CH-(CH_2)_4OH$$
$$\searrow 2H_2O + CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$$

Одновременно образуются продукты изомеризации: α-метилтетрагидропиран, α-этилтетрагидрофуран, гексадиен-1,4 и др.

Дегидратация 3,7-диметилоктандиола-1,7 (т. кип. 133°/4 мм, d_4^{20} 0,9274, n_D^{20} 1,4609), рис. 2*Г*. Реакция проводилась в вакууме (20 мм), количество катализатора 100 мл, скорость пропускания диола 90 мл/час. При 200° диол селективно дегидратируется до цитронеллола (т. кип. 128 — 129°/22 мм, d_4^{20} 0,8547, n_D^{20} 1,4609), кривая *1*, с выходом 84%. Выход диолефина (т. кип. 162 — 164°, d_4^{20} 0,7984, n_D^{20} 1,4522, частоты спектра к. р. с.: 1644 $см^{-1}$ и 1669 $см^{-1}$) составил 5%



При повышении температуры выход цитронеллола снижается, а диолефина соответственно возрастает (кривая *2*)и при 290° составил 90%. В сходных условиях цитронеллол дегидратируется в диолефины примерно с таким же выходом, как и диол (кривая *3*).

Таким образом, дегидратация αω-гликолей C_4, C_5 и C_6 протекает ступенчато. На первой стадии процесса образуется оксациклан. На второй стадии образуется также изомерный ему непредельный одноатомный спирт. Конечный продукт реакции дегидратации диолов — диолефин получается преимущественно через стадию образования непредельного спирта (II), а не через окись (I).

Бутен-2-диол-1,4 дегидратируется в основном с образованием окиси. В продуктах дегидратации диолов C_3 и C_8 соответствующие окиси не были обнаружены. Однако, по аналогии с [1], возможно, что при дегидратации триметиленгликоля окись триметилена образуется, но быстро изомеризуется в аллиловый спирт и пропионовый альдегид. В случае октандиола окись не образуется, вероятно, вследствие неравноценности его OH-групп, из которых третичная отщепляется при более низкой температуре, чем первичная.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. К. Юрьев, И. С. Леви, ЖОХ, **23**, в. 12, 2047 (1953). [2] Англ. пат. 506.674, Chem. Abstr., 9323 (1939); Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, М., 1957, стр. 112, 128. [3] Ed. Swistak, C. R., **240**, 1544 (1955). [4] Ам. пат. 2.251835, Chem. Abstr., 7421 [8] (1941); Англ. пат. 505. 904, Chem. Abstr., 9328 [3] (1939). [5] Франц. пат. 845.305, Chem. Abstr., 1068 [8] (1941); Англ. пат. 508.548, Chem. Abstr., 779 [7] (1940). [6] A. Valette, C. R., **223**, 907 (1946); Герм. пат. 695. 218 (1940); Англ. пат. 510. 949 (1939). [7] E. Beati, G. Mattei, Ann. Chim. applicata, **30**, 21 (1940). [8] Ю. К. Юрьев, В. И. Гусев и др., ЖОХ, **11**, 344 (1941). [9] A. Franke, A. Kroupa, Monatsh. J. Chem., **69**, 169, 176 (1936). [10] Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. хим., **29**, № 4, 470 (1960). [11] Л. Х. Фрейдлин, В. З Шарф, Кинетика и катализ, 1, в. 2, 247 (1960). [12] A. Kirrman, W. Hamaide, Bull. Soc. chim. France, **1957**, 789

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

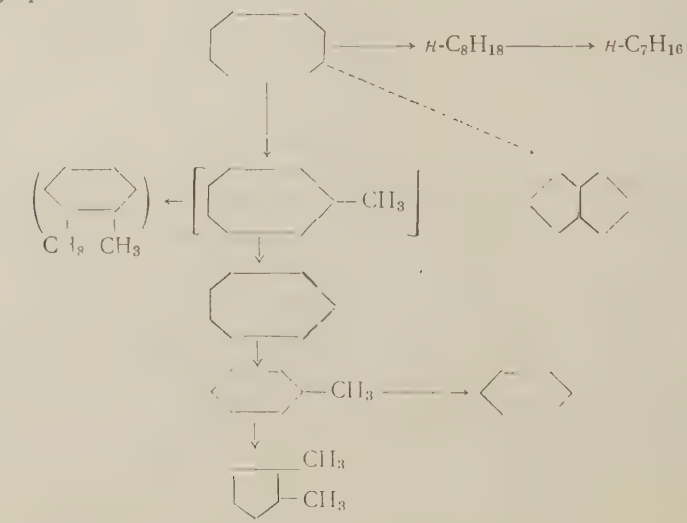
ХИМИЯ

С. И. ХРОМОВ, Э. А. ШОКОВА, Х. Е. СТЕРИН и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

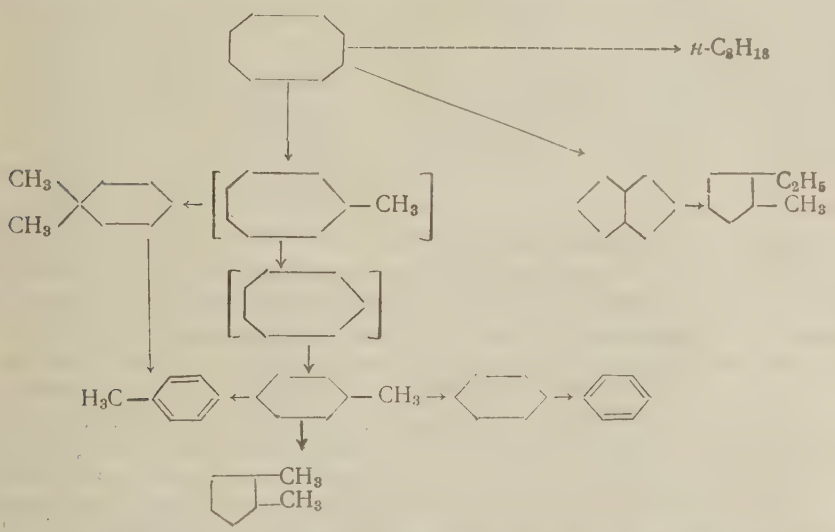
КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛООКТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В 1908 году Вильштеттер и Каметака [1] пытались изучить превращения циклогептана и циклооктана над никелем при 205—250°. Работа с малыми количествами веществ (2—3 г) и отсутствие совершенных методов исследования не позволили авторам идентифицировать продукты реакции. Однако они высказали предположение, что в результате проведения паров циклогептана над никелем в токе водорода при 235° образуется метилциклогексан, а при 250° — ароматические углеводороды. Циклооктан же, по их мнению, при 205—210° изомеризуется главным образом в диметилциклогексан, возможно, с примесью алкилированных циклопентанов. Авторы особо оговорили, что парафины нормального строения, а именно, *н*-гептан и *н*-октан, обнаружены не были.

В настоящей работе были исследованы превращения циклооктана над никелевым катализатором (50% никеля на кизельгуре) при 200 и 250° в токе водорода. Катализат, полученный из циклооктана при 200°, был еще два раз последовательно проведен над катализатором при той же температуре. Превращение циклооктана составило ~ 61%, а двукратное контактирование при 250° вызвало превращение циклооктана на ~ 81%. Полученные конечные катализаты подвергались разгонке на эффективной колонке, а состав фракций исследовался с помощью спектров комбинационного рассеяния. В результате проведенных определений был установлен следующий состав катализатов: полученный при 200° катализат состоял из *н*-октана (~ 15% от веса жидкой части катализата), циклогептана (~ 6%), цис-1,2-диметилциклопентана (~ 5%), *н*-гептана (~ 4%), метилциклогексана (~ 3%), циклогексана (менее 1%) и очень небольшого количества цис-бицикло-(0,3,3)-октана-(цис-пенталана). Кроме того, есть основания предполагать присутствие в катализате транс-1,2-диметил-циклогексана. Около 46,5% от веса катализата приходится на долю непрореагировавшего циклооктана. Полученные данные позволяют предположить следующую схему реакции:



Катализат, полученный при 250°, состоял, помимо непрореагировавшего циклооктана, из цис-пенталана (~ 8% от веса катализата), толуола (~ 11%) и бензола (~ 2%). Кроме того, были обнаружены: метилциклогексан, циклогексан, цис-1,2-диметилциклопентан, гем-диметилциклогексан, количественные соотношения которых определить не удалось. Полученные данные позволяют предположить следующую схему превращений циклооктана над никелевым катализатором при 250°:



Таким образом, при проведении циклооктана над никелем, отложенным на кизельгуре, в сильном токе водорода в сравнительно мягких температурных условиях (200—250°) протекают три процесса: впервые обнаруженный нами гидрогенолиз восьмичленного цикла с образованием *н*-октана, аналогичный гидрогенолизу соединений с меньшими циклами ($^{2-5}$), трансаннулярная дегидрогенизация, приводящая к цис-пенталану, и постадийная изомеризация циклооктана в соединении с семи-, шести- и пятичленными кольцами. В количественном соотношении этих процессов немаловажную роль играет температура реакции. Так, гидрогенолиз циклооктана в заметной степени протекает лишь при 200°, а при 250° этот процесс практически не наблюдается, тогда как образование пенталана характерно главным образом для 250°. Процессы изомеризации циклов, сопровождаемые гидрокрекингом, идут и при 200° и при 250°, однако при 250° они, кроме того, осложняются еще ароматизацией гексаметиленовых углеводородов. Интересно отметить, что обнаруженный в катализатах цис-1,2-диметилциклопентан образуется, вероятно, в результате указанных процессов изомеризации. Подтверждением этому является тот факт, что в катализате, полученном при 200°, этого углеводорода содержится больше, чем в катализате,

Таблица 1

№№ фракции	Пределы выкипания при 727 мм в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. точка	Количество	
					в г	в вес. %
1	до 93,7	1,3885	—	—	0,95	4,4
2	93,7—103	1,3970	0,7070	—	1,66	7,7
3	103—119	1,4211	0,7604	—	1,4	6,5
4	119—130	1,4095	0,7337	59,8	4,57	21,2
5	130—140	1,4431	0,8150	—	2,56	11,9
6	140—149	1,4581	0,8372	—	5,83	27,0
7	Остаток	1,4587	0,8348	—	4,14	19,2
	Потери	—	—	—	0,45	2,0

Таблица 2

Углеводороды, входящие в состав фракций	№№ фракций						Всего в катализате	
	1+2	3	4	5	6	7		
	Содержание углеводородов в вес. %						в г	в вес. %
н-Гептан	30	—	—	—	—	—	0,8	3,7
н-Октан	—	15	60	+*	—	—	3,1	14,5
Цис-1,2-диметилциклопентан	40	—	—	—	—	—	1,0	4,6
Циклогексан	5	—	—	—	—	—	0,13	0,6
Метилциклогексан	15	15	—	—	—	—	0,6	2,8
Циклогептан	—	35	15*	—	—	—	1,2	5,5
Цис-пенталан	—	—	+	—	—	—		
Циклооктан	—	—	—	—	Основ. содерж.		10	46,5

* Углеводород обнаружен качественно.

полученном при 250°, тогда как в случае образования цис-1,2-диметилциклопентана из цис-пенталана, в результате гидрогенолиза цис-пенталана и гидрокрекинга образующегося при этом 1-метил-2-этилциклопентана, цис-1,2-диметилциклопентана должно было бы быть больше при 250°, так как при 200° цис-пенталан почти не образуется, а 1-метил-2-этилциклопентан в катализате вообще не найден. Уменьшение количества цис-1,2-диметилциклопентана при проведении реакции при 250° можно объяснить тем, что в этом случае идут конкурирующие процессы образования из метилциклогексана цис-1,2-диметилциклопентана с одной стороны и ароматических углеводородов (бензола и толуола), с другой, и равновесие сдвигается в сторону образования последних. При 200° процессы ароматизации не происходят, и поэтому при этой температуре процент превращения метилциклогексана в цис-1,2-диметилциклопентан больше, чем при 250°.

Необходимо также отметить, что трансаннулярная дегидрогенизация циклооктана в цис-пенталан и изомеризация углеводородов протекают и в присутствии платинированного угля, однако при более высокой температуре, а именно, при 310° ([6,7]). Специально проведенные нами опыты показали, что циклооктан, пропущенный над активным 5% платинированным углем в токе водорода, при температуре 200 и 250° не изменяется.

Экспериментальная часть

Использованный в работе циклооктан ([7]) обладал следующими константами: т. кип. 149,5° (745 мм); n_D^{20} 1,4588; d_4^{20} 0,8356. Литературные данные ([8]): т. кип. 150,7° (760 мм); n_D^{20} 1,45837; d_4^{20} 0,8362.

Контактные превращения циклооктана при 200°. В кварцевую трубку помещалось 48 мл (41,2 г) никелевого катализатора, состоящего из равных количеств никеля и кизельгура, над которым в сильном токе водорода при 200° проводилось 26 г циклооктана с объемной скоростью 0,28. Полученный катализат еще дважды подвергался контактированию в тех же условиях; при этом получены следующие результаты:

Проведения	№ 1	№ 2	№ 3
Количество катализата, г	24,1	22,3	21,56
n_D^{20}	1,4470	1,4370	1,4350

Суммарные потери, включая образование газообразных углеводородов, при трехкратном контактировании составили ~ 16%.

Катализат, обнаруживавший отрицательную формолитовую реакцию (что указывает на отсутствие ароматических и непредельных углеводородов), фракционировался на колонке в 40 т. т. Результаты разгонки представлены в табл. 1.

Состав всех фракций был установлен путем изучения их спектров комбинационного рассеяния (см. табл. 2).

Наличие в спектрах третьей и четвертой фракций линий 500 $см^{-1}$ и 749 $см^{-1}$ дает основание предполагать присутствие в этих фракциях транс-1,2-диметилциклогексана. Кроме того, при исследовании пятой фракции в ее спектре были обнаружены яркие линии 730 $см^{-1}$ и 1002 $см^{-1}$, которые не смогли быть расшифрованы.

Таблица 3

№№ фракции	Пределы выкипания при 745 мм в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество	
				в г	в вес. %
1	до 94	1,4110	0,7319	1,18	9,9
2	94—100	1,4010	0,7131	1,33	11,0
3	100—119	1,4585	0,8115	2,20	19,0
4	119—127	1,4112	0,7329	2,90	24,1
5	Остаток	1,4594	0,8276	3,40	28,3
	Потери	—	—	0,99	8,3

Контактные превращения циклооктана при 250°. Опыты проводились в условиях, аналогичных описанным выше. Для катализа было взято 18,4 г циклооктана. Катализат был повторно проведен над катализатором; результаты опытов были следующие:

Проведения	№ 1	№ 2
Количество катализата, г	13,4	12,0
n_D^{20}	1,4360	1,4320

Суммарные потери, включая образование газообразных углеводородов, составили ~ 34 %.

Катализат фракционировался на колонке в 40 т. т. Результаты разгонки см. табл. 3. Состав всех фракций был установлен путем изучения их спектров комбинационного рассеяния, результаты которого см. табл. 4.

Таблица 4

Углеводороды, входящие в состав фракций	№№ фракций				Всего в катализате	
	1+2	3	4	5	в г	в вес. %
	Содержание углеводородов в вес.%					
Бензол	10	—	—	—	0,25	7,1
Толуол	+*	60	—	—	1,3	10,8
Циклогексан	+*	2	—	—		
Метилциклогексан	+*	3	—	—		
1,1-Диметилциклогексан	—	—	2	—	0,06	0,5
Цис-1,2-диметилциклопентан	+*	7	—	—	0,2	1,7
Транс-1-метил-2-этилциклопентан	—	—	+*	—		
н-Октан	—	—	+*	+*		
Цис-пенталан	—	—	35	+*	1,0	8,3
Циклооктан	—	—	—	Основн. содерж.	3,4	28,3

* Углерод обнаружен качественно.

Методика получения и измерения спектров комбинационного рассеяния, применявшаяся в настоящей работе, аналогична описанной ранее ([7]).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Willstätter, T. Kametaka, Ber., **41**, 1480 (1908). [2] R. Willstätter, J. Bruce, Ber., **40**, 3979 (1907). [3] E. Corner, P. Pease, Ind. and Eng. Chem. Anal. Edition., **12**, 564 (1945). [4] Б. А. Казанский, С. Р. Сергиенко, ЖОХ, **9**, 447 (1939). [5] Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 183. [6] С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, Вестн. МГУ, № 2, 36 (1960). [7] Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, С. И. Хромов, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **133**, № 5, 1090 (1960). [8] S. Kaarsemaker, J. Coops, Rec. trav. chem., Pays-Bas, **71**, 261 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

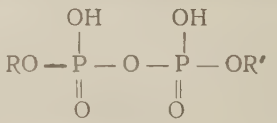
ХИМИЯ

З. А. ШАБАРОВА, Т. С. РЯБОВА и М. А. ПРОКОФЬЕВ

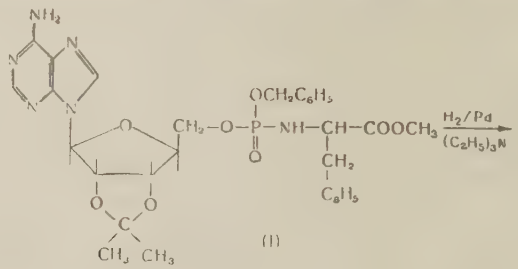
СИНТЕЗ НУКЛЕОТИДКОФЕРМЕНТОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 IX 1960)

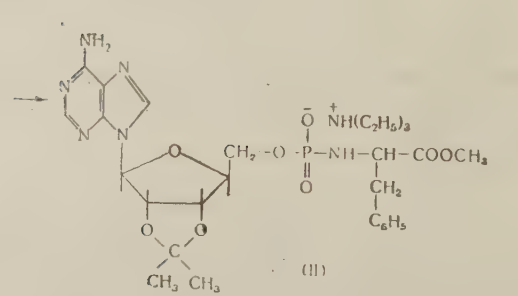
В предыдущей работе ([1]) мы доказали возможность применения в синтезе нуклеотидкоферментов типа АТФ Р-аминокислотных производных нуклеозид-5′-фосфата. Изучение этой реакции представляет интерес в связи с возможностью протекания такого процесса в клетке, где активация фосфатного остатка нуклеотида может осуществляться не просто аммиаком, а аминокислотами или даже белками (ферментными системами). Стремясь синтезировать несимметричные нуклеотидкоферменты типа



(где R — нуклеозид, R′ — остаток сахара), мы в настоящей работе изучили реакцию между метиловым эфиром N (2′ : 3′-изопропилиденаденозин-5′-фосфо)-фенилаланина (II) и рибозо-5-фосфатом или глюкозо-6-фосфатом. Исходная нуклеозид-5′-фосфоаминокислота (II) была приготовлена гидрогенолизом метилового эфира N (2′ : 3′-изопропилиденаденозин-5′-бензилфосфо)-фенилаланина ([1]) в присутствии триэтиламина.



(I)

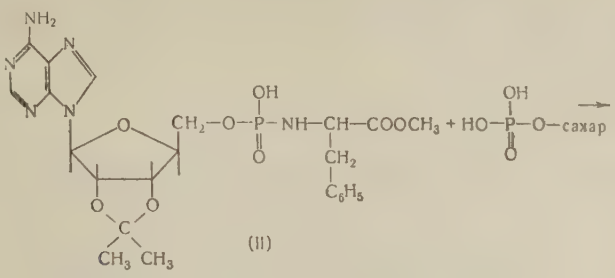


(II)

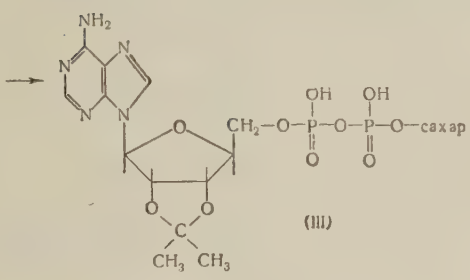
Следует отметить, что гидрогенолиз I в присутствии триэтиламина протекает гладко и получающаяся с высоким выходом триэтиламмониевая соль II устойчива*. Приготовление свободного соединения II из соли (добавлением

* В отличие от крайне неустойчивого свободного соединения II ([1]).

эквимолярного количества хлористого водорода в диоксане) производилось непосредственно перед введением его в реакцию с пиридиниевой или трибутиламмониевой солью фосфосахара. Реакция проводилась в сухом пиридине при комнатной температуре в течение 3 дней.



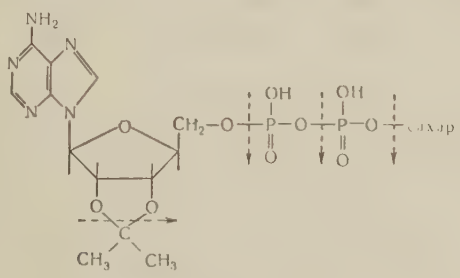
(II)



(III)

где сахар — рибоза или глюкоза.

Образование 2′ : 3′-изопропилиденаденозин-5′-дифосфосахара (ип-АДФ-сахар) (III)-доказывалось хроматографически. Выход III, определенный по поглощению в у.-ф. области ([2]), составляет 25—40%. Структура III устанавливалась гидролизом его 0,01 *N* HCl (100°, 10 мин.), в результате которого были обнаружены аденозин, аденозин-5′-фосфат, аденозин-5′-дифосфат и сахар (рибоза или глюкоза).



При введении в реакцию не свободного соединения II, а его триэтиламмониевой соли нуклеотидкоферментный синтез протекает значительно медленнее. В качестве растворителя вместо пиридина можно использовать в некоторых случаях диоксан, однако выход ип-АДФ-глюкозы при проведении реакции в этом растворителе значительно ниже, чем в пиридине.

Таким образом, было установлено, что Р-аминокислотные производные аденозин-5′-фосфата достаточно реакционноспособны и могут принимать участие в нуклеотидкоферментном синтезе.

Экспериментальная часть

Системы, использованные при хроматографическом исследовании: I — *н*-бутанол, насыщенный водой; II — изопропиловый спирт — 1%-й раствор $(NH_4)_2SO_4$ (2 : 1) ([3]); III — 96%-й этанол—0,5 *M* ацетат аммония (pH 3,5) (5 : 2) ([4]); IV — *н*-бутанол — вода — уксусная кислота (4 : 5 : 1).

Электрофорез на бумаге выполнялся с использованием буферов: I — 0,075 *M* ацетат аммония (pH 3,5); II — боратный (pH 8,28).

Реактивы для обнаружения сахаров: реактив I — смесь равных объемов 0, 1*N* $AgNO_3$ и 5 *N* NH_4OH ([5]); реактив II — смесь 1 объема 1 *N* раствора анилина в бутаноле с 2 объемами 2 *N* H_3PO_4 в бутаноле ([6]). Хроматограммы после опрыскивания этими реактивами нагревались в течение 10 мин. при 105°.

Определение выходов нуклеотидкоферментов проводилось с помощью ультрафиолетовой спектрофотометрии ([2]).

1. Триэтиламмониевая соль II. К раствору 100 мг I ([1]) в 20 мл этанола добавляют 0,08 мл сухого триэтиламина. Смесь подвергают гидрогенолизу ([7]) над 10 мг палладиевой черни в течение 40—50 мин. (комнатная температура, атмосферное давление). Катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме при 30°, остаток растворяют в хлороформе. Хлороформенный раствор выливают в сухой петролейный эфир. Выделяют триэтиламмониевую соль II и переосаждают ее еще 2 — 3 раза. Выход 75 мг (70%), т. пл. 92—94° (с разл.); $R_f = 0,47$ в системе I. Вещество высушивалось 24 часа над P_2O_5 в вакууме.

Таблица 1

Вещество	Значения R_f в системах		
	II	III	IV
Аденозин	0,74	0,74	0,37
Аденозин-5′-фосфат	0,41	0,54	
Аденозин-5′-дифосфат	0,22	0,32	
Рибоза	0,62	0,71	0,24
Глюкоза	0,54	0,64	0,14

$C_{23}H_{29}O_5N_6P \cdot (C_2H_5)_3N \cdot H_2O$. Найдено %: C 51,85; H 6,52; P 4,8; N 14,4
Вычислено %: C 52,00; H 6,90; P 4,65; N 14,7

2. Трибутиламмониевая соль рибозо-5-фосфата. 0,5 г ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моля) бариевой соли рибозо-5-фосфата суспендируют в 10 мл воды, прибавляют 5 г КУ-2 (H^+), перемешивают 5 мин. Смолу отфильтровывают, промывают водой, к объединенным фильтратам добавляют 0,66 мл ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моля) трибутиламина, смесь подвергают лиофильной сушке, остаток растворяют в абс. пиридине. Аналогично готовят трибутиламмониевую соль глюкозо-6-фосфата.

3. Трибутиламмониевые соли фосфорной и пирофосфорной кислот. К 0,44 г смеси фосфорной и пирофосфорной кислот ([8]) добавляют 1 мл сухого трибутиламина, упаривают в вакууме (60—70°). К остатку добавляют абс. диоксан.

4. 2′ : 3′-Изопропилиденаденозин-5′-дифосфорибоза (ип-АДФ-рибоза). 20 мг ($3,1 \cdot 10^{-5}$ моля) триэтиламмониевой соли II растворяют в 1 мл абс. диоксана, добавляют 0,03 мл 1,03 *N* раствора хлористого водорода в абс. диоксане ($3,1 \cdot 10^{-5}$ моля HCl). Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют $1,2 \cdot 10^{-4}$ моля трибутиламмониевой соли рибозо-5-фосфата в сухом пиридине. Смесь оставляют на 3 дня при 20°, предохраняя от влаги воздуха, и хроматографируют в системе III. Обнаруживают II ($R_f = 0,87$), 2′ : 3′-изопропилиденаденозин-5′-фосфат ($R_f = 0,69$) и пятно неизвестного состава ($R_f = 0,50$). Нижнее пятно элюируют, элюат упаривают в вакууме, добавляют 0,01 *N* HCl. Раствор кипятят 10 мин., охлаждают, хроматографируют в системах II, III и IV. На хроматограммах после просматривания в у.-ф. свете и опрыскивания реагентами на сахар обнаруживают АМФ, АДФ, аденозин и рибозу (значения R_f в системах II, III и IV см. в табл. 1). Элюат пятна АДФ подвергают электрофорезу в буфере II в течение 2 час. (7 в/см, с охлаждением бумаги в четыреххлористом углероде). На электрофореграмме обнаруживают одно пятно, идущее с одинаковой скоростью с контрольным образцом АДФ. Выход ип-АДФ-рибозы 25% (определен спектрофотометрически после хроматографирования в системе III).

5. 2′ : 3′ -Изопропилиденаденозин-5′-дифосфоглюкоза (ип-АДФ-глюкоза). К $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ моля II, приготовленной как описано выше, добавляют $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ моля трибутиламмониевой соли глюкозо-6-фосфата в сухом пиридине. Смесь оставляют на 3 дня при 20°, предохраняя от влаги воздуха, и хроматографируют в системе III. На хроматограмме кроме II ($R_f = 0{,}87$) и ип-АМФ ($R_f = 0{,}69$) обнаруживают пятно с $R_f = 0{,}47$. Это пятно элюируют, элюат упаривают, гидролизуют как описано выше, хроматографируют в системах II, III и IV. Обнаруживают аденозин, АМФ, АДФ и глюкозу (значения R_f см. в табл. 1). Выход ип-АДФ-глюкозы 37%.

6. ип-АДФ и ип-АТФ. Получены аналогично из II и трибутиламмониевых солей фосфорной и пирофосфорной кислот в абс. диоксане. Реакционную смесь подвергают электрофорезу в буфере I в течение 2 час. (15 в/см). Кроме II и ип-АМФ на электрофореграмме обнаруживают ип-АДФ и ип-АТФ, идущие с одинаковой скоростью с контрольными образцами АДФ и АТФ. Выходы ип-АДФ и ип-АТФ соответственно 39 и 27%.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. А. Шабарова, Л. Г. Андронова, М. Бездек, М. А. Прокофьев, ДАН, **130**, 346 (1960). [2] А. К. Бабко, А. Г. Пилипенко, Колориметрический анализ, М., 1951, стр. 27. [3] J. G. Moffatt, H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3756 (1958). [4] A. Paladini, L. Leboir, Biochem. J., **51**, 426 (1952). [5] S. M. Partridge, Biochem. J., **42**, 238 (1948). [6] J. L. Bryson, T. J. Mitchell, Nature, **167**, 864 (1951). [7] V. M. Clark, G. W. Kirby, A. Todd, J. Chem. Soc., **1958**, 3039. [8] Неорганические синтезы, Сборн. 3, ИЛ, 1952, стр. 93.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, Э. КОВАЧ, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ и М. БАРТОК

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Процесс каталитического гидрирования органических окисей может представлять интерес с двух сторон: во-первых, при этом может быть установлена относительная устойчивость различных окисных циклов к раскрытию под действием каталитически возбужденного водорода, и, во-вторых, в случае гидрирования несимметричных органических окисей возникает задача определения направления, в котором происходит размыкание окисного цикла. Оба эти вопроса предполагают сравнительное изучение реакции каталитического гидрирования различных органических окисей. Имеющиеся литературные данные далеко недостаточны для каких-либо общих выводов. Относительно α-окисей известно, что при гидрировании на восстановленном никеле или меди моноалкил- и монофенилзамещенных гомологов раскрытие цикла происходит по связи, соединяющей атом кислорода с тем углеродным атомом, при котором имеется заместитель, в результате чего образуются первичные спирты (1).

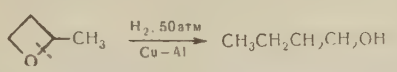
Различные β-окиси-2-алкил-, 2,2-диалкил- и 2-фенил-производные восстанавливались литийалюминийгидридом. При этом было установлено, что во всех случаях β-окисное кольцо расщепляется по связи между атомом кислорода и углеродным атомом, свободным от заместителя (2).

Недавно нами было исследовано гидрирование различных γ-окисей (гомологов тетрагидрофурана) в проточной системе при обыкновенном давлении на платинированном угле и скелетном никель-алюминиевом катализаторе. На платинированном угле при 350° тетрагидрофураны претерпевают гидрогенолиз одновременно по обеим С — О-связям, в результате чего образуются алканы и вода. На скелетном никель-алюминиевом катализаторе 2-алкил- и 2,2-диалкилтетрагидрофураны подвергаются гидрогенолизу по С—О-связи, находящейся по соседству с боковыми алкильными группами, причем образующиеся первичные спирты или альдегиды подвергаются дальнейшим реакциям, приводящим к образованию алканов, в углеродной цепи которых содержится на один атом углерода меньше, чем в молекуле исходного тетрагидрофурана (3).

Целью настоящего исследования являлось получение систематического экспериментального материала, который можно было бы использовать для сравнительных выводов. Мы провели гидрирование простейших представителей несимметричных α-, β- и γ-окисей, именно окиси пропилена, окиси α-метилтриметилена и α-метилтетрагидрофурана в проточной системе при давлении водорода 50 атм. на двух скелетных катализаторах Cu — Al и Ni — Al. В этих же условиях на скелетном Ni — Zn-катализаторе было проведено гидрирование окиси α-метилтриметилена, а на скелетном Ni—Al-катализаторе — α-*н*-пропилтетрагидрофурана.

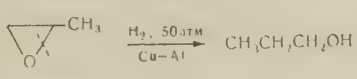
Гидрирование органических окисей на скелетном Cu—Al-катализаторе. Окись пропилена при гидри-

ровании на скелетном Cu — Al-катализаторе при 190—200° превратилась в первичный пропиловый спирт с выходом около 80%. Это указывает на то, что α-окисное кольцо раскрылось по C — O-связи, смежной с метильной группой:

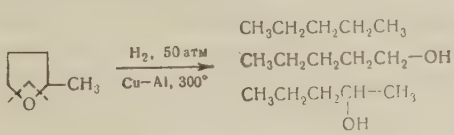


Около 20% катализата составляли вещества с высокой температурой кипения.

Гидрирование окиси α-метилтриметилена на скелетном Cu — Al при 230—250° дало первичный бутиловый спирт с выходом 90—95%. Это указывает на следующее течение реакции:

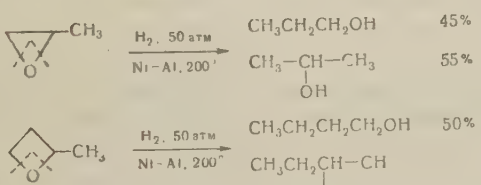


Степень превращения окиси пропилена и окиси α-метилтриметилена соответственно в пропиловый и бутиловый спирты составляла в указанных выше условиях 80—95%. Значительно более устойчивым в отношении гидрогенолиза на скелетном Cu — Al-катализаторе оказался тетрагидрофурановый цикл. Даже при 300° конверсия α-метилтетрагидрофурана не превышала 10%. Вместе с этим наблюдалось резкое качественное отличие в направлении раскрытия γ-окисного цикла по сравнению с α- и β-окисями. Продуктами гидрогенолиза α-метилтетрагидрофурана (т. кип. 79—79,5°; n_D^{20} 1,4060; d_4^{20} 0,8582) являются *н*-пентан (30%*), пентанол-1 (35%) и пентанол-2 (35%). Таким образом, гидрогенолиз тетрагидрофуранового цикла на скелетном Cu — Al проходит в обоих возможных направлениях:



н-Пентан мог образоваться или в результате гидрогенолиза тетрагидрофуранового цикла одновременно по обеим C — O-связям, или в результате восстановления первоначально образующихся амиловых спиртов. Разрешение этого вопроса требует дальнейшего исследования.

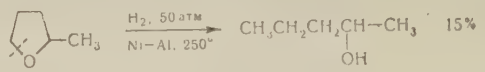
Гидрирование органических окисей на скелетном Ni—Al-катализаторе. Скелетный Ni—Al-катализатор в реакции гидрирования органических окисей обнаруживает свойства, существенно отличные от свойств скелетного Cu—Al-катализатора. Окись пропилена и окись α-метилтриметилена, селективно раскрывающие цикл на скелетном Cu—Al, расщепляются на скелетном Ni—Al-катализаторе в обоих направлениях:



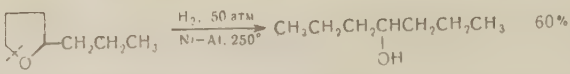
Точно так же и в отношении γ-окисного цикла скелетный Cu—Al и скелетный Ni—Al обнаруживают различные свойства. α-Метилтетрагидрофуран на скелетном Ni—Al при 250° превратился только в пентанол-2, причем степень превращения составляла лишь около 15%. Таким образом, на этом катализаторе γ-окисное кольцо подвергается гидрогенолизу иным путем,

* Выход дан в расчете на превращенный α-метилтетрагидрофуран.

чем α- и β-окиси, раскрываясь только в одном направлении — по С—О-связи, не смежной с боковым алкильным радикалом:



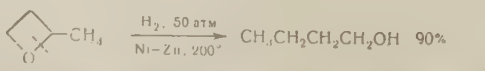
Интересно отметить, что в этих же условиях α-*н*-пропилтетрагидрофуран (т. кип. 131—132°; n_D^{20} 1,4232; d_4^{20} 0,8562) превратился в гептанол-4 (т. кип. 153—155°; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8178) с выходом последнего ~ 60%, что, очевидно, указывает на влияние длины алкильного радикала в α-положении на устойчивость тетрагидрофуранового цикла к реакции гидрогенолиза:



В связи с этими результатами следует указать на экспериментальный факт, касающийся влияния давления на реакцию гидрогенолиза тетрагидрофуранового цикла.

Ранее, исследуя реакцию гидрирования α-*н*-пропилтетрагидрофурана на скелетном Ni—Al-катализаторе при обыкновенном давлении, мы нашли, что размыкание цикла в этом случае проходит по С—О-связи, соседней с боковой алкильной группой ([3]). Эти результаты совершенно определенно устанавливают роль давления в отношении направления раскрытия несимметричного γ-окисного цикла.

В настоящем исследовании мы сделали еще одно наблюдение относительно влияния второго компонента на свойства скелетных никелевых катализаторов: нашли, что окись α-метилтриметилена при гидрировании на скелетном Ni—Zn в условиях, совершенно аналогичных условиям гидрирования ее на скелетном Ni—Al, превращается только в первичный бутиловый спирт, т. е. размыкание β-окисного цикла на скелетном Ni—Zn, в отличие от скелетного Ni—Al, происходит только в одном направлении — по С—О-связи, смежной с метильной группой:



Как было установлено нами ранее ([4]), различие в свойствах скелетного Ni—Al- и скелетного Ni—Zn-катализаторов проявляется также при гидрировании фурановых соединений.

Резюмируя, можно прийти к следующему основному выводу: несимметричные α- и β-окиси при гидрировании на скелетных Cu—Al- и Ni—Al-катализаторах в проточной системе под повышенным давлением водорода ведут себя аналогичным образом в отношении направления раскрытия окисного цикла. На скелетном Cu—Al-катализаторе эти окиси с достаточно высокой степенью селективности размыкаются по С—О-связи, соседней с алкильным заместителем, а на скелетном Ni—Al-катализаторе претерпевают гидрогенолиз в обоих направлениях, приблизительно в равной степени. Наоборот, несимметричные γ-окиси (α-алкилтетрагидрофураны) селективно гидрируются на скелетном Ni—Al-катализаторе, раскрывая цикл по С—О-связи, удаленной от алкильного радикала, а на скелетном Cu—Al-катализаторе гидрогенолиз γ-окисей протекает в обоих направлениях.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Англ. пат. 320424 (1928), Chem. Abstr., **24**, 2468 (1930). [2] S. Searles, J. Kennett et al., J. Am. Chem. Soc., **79**, 948 (1957). [3] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караханов, ЖОХ, **30**, 1933 (1960). [4] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 3627 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. АФАНАСЬЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО и Н. А. ЗАДОРОЖНЫЙ

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ В ОТНОШЕНИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙГИДРИДОВ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 17 IX 1960)

Как было отмечено в работах [1–3], в реакциях присоединения алкил- и хлоралкилсиланов к 1,1,2-трифтор-2-хлорэтилаллиловому эфиру ($CH_2=CHCH_2OCF_2CHFCl$) и 1, 1, 2, 2-тетрафтораллиловому эфиру ($CH_2=CHCH_2OCF_2CHF_2$) существенную роль могут играть силы адсорбционного взаимодействия реагирующих молекул с поверхностью катализатора. С целью проверки этого нами была изучена адсорбционная способность катализатора Pt/C (1% Pt) в отношении следующих алкил- и хлоралкилсиланов: $(C_2H_5)_3SiH$ (I), $CH_3(C_2H_5)_2SiH$ (II), $C_2H_5(C_3H_7)_2SiH$ (III), Cl_3SiH (IV), $C_2H_5SiHCl_2$ (V) и $CH_3(C_2H_5)SiHCl$ (VI).

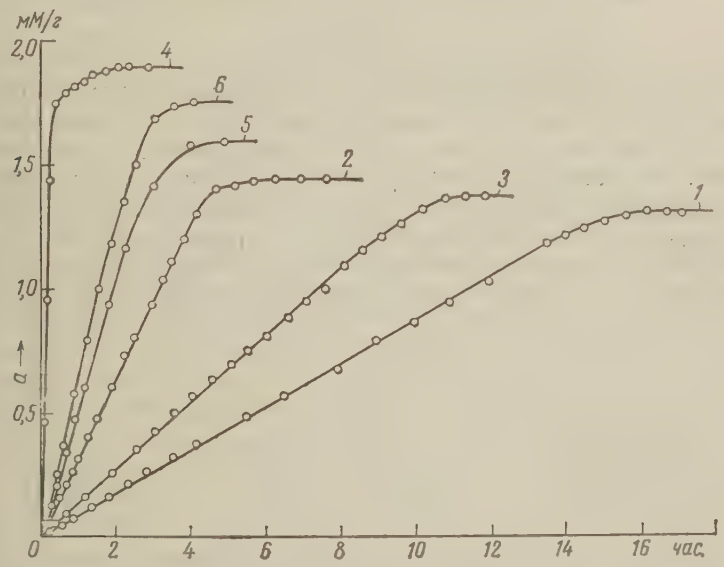


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции паров кремнийгидридов на 1% Pt/C при 20°. Номера при кривых здесь и на рис. 2 соответствуют номерам соединений в табл. 1

Адсорбция этих веществ изучалась в проточной установке [4] при атмосферном давлении и 20° в интервале относительных давлений паров от 0 до 0,5. В качестве газа-носителя использовался азот из баллона, осушенный и очищенный от примесей силикагелем и активированным углем. Перед адсорбционными измерениями катализатор прогревался при 300° в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм) для удаления адсорбированной влаги и паров органических соединений. Упругости насыщенных паров (P_s) адсорбатов (I) — (VI), необ-

ходимые для построения изотерм адсорбции, определены на той же установке по методу газового насыщения (5).

При достаточно малой скорости потока газа-носителя, проходящего через адсорбат, скорость адсорбции лимитируется подводом паров адсорбирующегося вещества к навеске катализатора. Количество адсорбированного пара будет пропорционально времени пропускания паро-газовой смеси через слой катализатора. Таким образом, представляется возможность нахождения P_s по количеству адсорбированного пара и объему газа-носителя, прошедшего через систему. Давление пара (P_s) находится из соотношения: $P_s/P = v/V$, где P — общее (атмосферное) давление

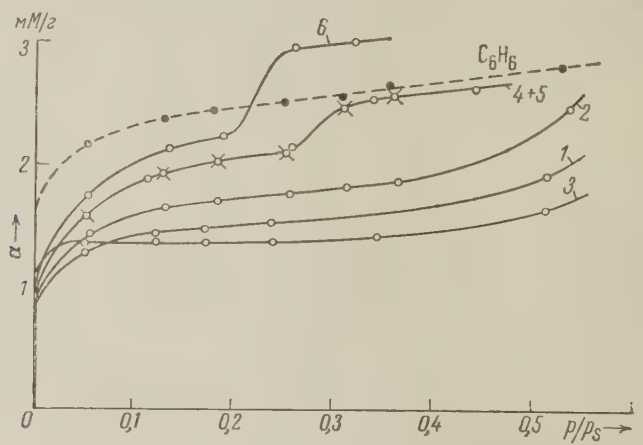


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров кремнийгидридов на 1% Pt/C при 20°

в системе, v — объем испарившегося в единицу времени вещества, вычисляемый по газовым законам из веса адсорбированного вещества, V — общий объем смеси, вычисляемый путем измерения скорости потока реометрами. Как видно из рис. 1, величина адсорбции всех алкилсиланов линейно зависит от времени пропускания потока. Кинетические кривые измерены при скорости потока, проходящего через адсорбат, $v_1 = 1$ мл/мин. и скорости разбавляющего потока $v_2 = 20$ мл/мин. Вычисленные из этих данных значения P_s представлены в табл. 1 Там же

Таблица 1

№№ соединений	Кремнийгидрид	Мол. вес	Т. кип. °С	P, мм	P_s (при 20°)		
					опытн.	вычисл. по методу Хааса и Ньютона	вычисл. по уравн. Антуана
I	$(C_2H_5)_3SiH$	116,28	107,0	745	27,0	28,1	29,1
II	$CH_3(C_2H_5)_2SiH$	102,25	78,0	748,5	83,4	80,3	84,0
III	$C_2H_5(C_3H_7)_2SiH$	126,19	152,5	754	33,0	33,4	36,4
IV	Cl_3SiH	135,47	31,8	766	467,8	498,5	495,0
V	$C_2H_5SiHCl_2$	129,07	76,0	770	86,9	91,8	91,1
VI	$CH_3(C_2H_5)SiHCl$	108,65	69,0	769	114,0	121,2	120

приведены для сравнения величины P_s, рассчитанные по методу Хааса и Ньютона и по уравнению Антуана (5). Совпадение всех значений вполне удовлетворительное, учитывая относительно малую точность определения P_s расчетными методами по температуре кипения и опытным методом, при котором точность определения v_1 и v_2 по реометрам составляла $\sim 0{,}1$ мл/мин.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции изученных веществ в ин-

тервале P/P_s от 0 до 0,5. Величины P/P_s вычислены по формуле ([4]): $P/P_s = v_1/(v_1 + v_2 - v_2 \cdot P_s/P_a)$, где P_a — атмосферное давление. Адсорбционная способность (а. с.) веществ неодинакова. Хлоралкилсиланы адсорбируются на катализаторе заметно сильнее алкилсиланов. По увеличению а. с. вещества располагаются в следующей последовательности: VI > IV > (V) > II > I > III.

Количественную оценку а. с. указанных соединений удобно произвести путем сравнения эффективных площадок ω_0, занимаемых молекулами в неплотно упакованном адсорбированном слое. Расчет ω_0 производился по уравнению БЭТ и на основании известной ω_0 для молекулы бензола (40 А).

Данные по а. с. соединений можно сопоставить с реакционной способностью их в реакциях конкурирующего присоединения к 1,1,2-трифтор-2-хлорэтилаллиловому эфиру (см. табл. 2). Сравнение этих данных показывает,

Таблица 2

№№ п. п.	Компоненты	№№ соединений по табл. 1	Выход, %	Относит. активность	ω_0 (А²)
1 *	Cl_3SiH	IV	42		50
	$C_2H_5SiHCl_2$	V	42	1	50
2	Cl_3SiH	IV	20		50
	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiH$	II	33	1,7	58
3	Cl_3SiH	IV	31		50
	$(C_2H_5)_3SiH$	I	51	1,7	64
4	Cl_3SiH *	IV	29		50
	$(C_2H_5)(C_3H_7)_2SiH$ *	III	63	2,2	70
5	Cl_3SiH	IV	32		50
	$(CH_3)(C_2H_5)SiHCl$	VI	35	1,1	40
6	$C_2H_5SiHCl_2$	V	27		50
	$(CH_3)(C_2H_5)SiHCl$	VI	33	1,2	40
7	$C_2H_5SiHCl_2$	V	25		50
	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiH$	II	47	1,9	58

* Анализ газовой фазы ($\sim$ 200 см³) продуктов реакции этого опыта показал, что она на 96% состоит из водорода. Образование водорода связано, очевидно, с рекомбинацией атомов Н, образующихся при гомолитическом разрыве связи Si — H: $\equiv Si - H \rightarrow \equiv \dot{S}i + H$.

что при использовании в смеси одного и того же соединения (IV или V) выход продукта присоединения второго компонента возрастает с увеличением ω_0 (т. е. с уменьшением а. с.). Это имеет место для смесей IV+II, IV+I, IV + III и V + VI, V + III. Кроме того, для веществ с практически одинаковой а. с. (IV + V) выход продуктов присоединения также одинаков.

Влияние сил адсорбционного взаимодействия в реакциях конкурирующего присоединения, принимая во внимание выводы, сделанные в работе ([3]), можно интерпретировать следующим образом. Повышенная а. с. хлорсодержащих кремнийгидридов приводит к тому, что на поверхности рождаются весьма активные хлорсилильные радикалы ($Cl_3\dot{S}i$ и $Cl_2\dot{S}iC_2H_5$), которые, захватывая водород триалкилсилана, приводят к образованию менее активного триалкилсилильного радикала. Последние уже присоединяются к кратной связи непредельного соединения. При этом имеет место также, очевидно, непосредственное присоединение хлорсилильных радикалов к ненасыщенному соединению. При конкурирующих присоединениях $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiH$ с Cl_3SiH и $C_2H_5SiHCl_2$ картина несколько меняется. Повышенная а. с. и меньшая (чем у Cl_3SiH и $C_2H_5SiHCl_2$) энергия связи Si — H у $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiH$ обусловливают преимущественное образование на поверхности радикала $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)\dot{S}i$. Однако этот радикал не может так легко захватить атомы водорода у Cl_3SiH и $C_2H_5SiHCl_2$, где водород связан с кремнием прочнее. Поэтому преимущественным направлением реакции радикала $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)\dot{S}i$ является присоединение по кратной связи непредельного соединения. Таким образом, несмотря на повышенную а. с., $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiH$ будет в данном случае присоединяться все-таки более предпочтительно, чем Cl_3SiH или $C_2H_5SiHCl_2$.

Изложенные выше соображения о легкости захвата хлорсилильными радикалами атомов водорода Si—H-связей и своеобразной передачи цепи, очевидно, применимы и к образующимся промежуточным радикалам $X_3SiCH_2\dot{C}H—R$ ($X = Cl$, алкильная группа, $R = CH_2OCF_2CFClH$).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, ДАН, 121, № 2, 307 (1958). [2] А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, С. И. Крохмалев, ДАН, 124, № 4, 838 (1959). [3] В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, А. Д. Петров, ДАН, 131, № 2, 321 (1960). [4] А. М. Рубинштейн, В. А. Афанасьев, Передовой научно-технич. и производств. опыт, тема 39, М., 1957; В. А. Афанасьев, А. М. Рубинштейн, Зав. лаб., № 7, 830 (1958). [5] Физические методы органической химии, 2, ИЛ, 1952, стр. 349.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. БЕРЛИН, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ, Р. Х. БУРШТЕЙН, Н. Г. МАТВЕЕВА, А. И. ШЕРЛЕ и Н. А. ШУРМОВСКАЯ

О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНА С МЕТАЛЛАМИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 VIII 1960)

Ранее было показано, что при взаимодействии тетрацианэтилена с металлическими порошками и солями металлов образуются полимерные хелатные соединения, по-видимому, азопорфириновой структуры (1). Полимерные хелатные соединения тетрацианэтилена с металлами не растворимы в обычных органических растворителях, щелочах и разбавленных кислотах. Эти вещества не плавятся, выдерживают многочасовый нагрев при $t = 500°$, обладают интересными магнитными свойствами и показывают широкие (600—800 эрст.) и узкие сигналы спектров э. п. р. Неплавкость и нерастворимость полимерных хелатов тетрацианэтилена, так же, впрочем, как и других полихелатных соединений (2), затрудняет их исследование и переработку. В связи с этим приобретает теоретический и практический интерес недавно предложенный способ получения покрытий и пластиков на основе полимерных хелатов тетрацианэтилена и его смесей с ди- и тетранитрилами (3).

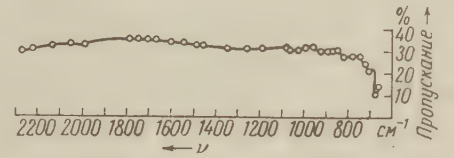


Рис. 1. Инфракрасный спектр полихелатного комплекса меди

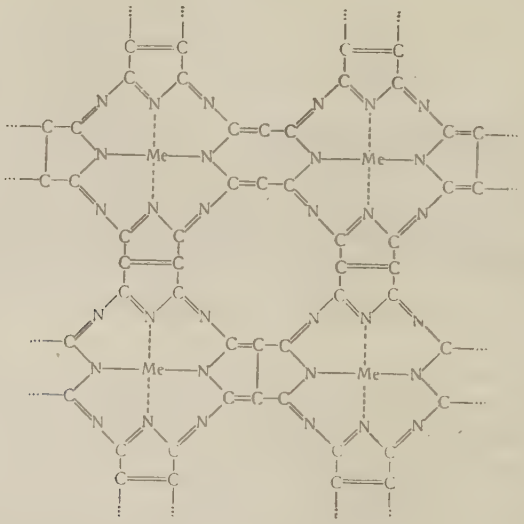
В настоящей работе приводятся данные исследования электрофизических свойств химически связанных с металлом пленок полимерных хелатных соединений тетрацианэтилена с металлами, полученных при обработке поверхности пластинок из меди, железа, никеля и ряда других металлов парами тетрацианэтилена.

Обезжиренные, а в некоторых случаях дополнительно подвергнутые электрополированию и травлению металлические пластинки помещались в сосуд с тетрацианэтиленом, после чего воздух из сосуда откачивался до 10^{-5} мм рт. ст. Реакцию проводили при температуре от 150 до 400° в течение 5—20 час., в результате чего на поверхности образовалась прочно связанная с металлом пленка полимерного комплекса.

Полученные таким способом образцы подвергались дальнейшим исследованиям без дополнительной обработки. Толщина пленок определялась на основании значения удельного веса полимера и веса пленки. В опытах, проведенных с железом, толщина пленки полимерного комплекса в зависимости от условий обработки поверхности составляла от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ см. Полученные пленки весьма трудно сжигаются, вследствие чего по данным микроанализа содержание углерода несколько занижено. Так, для полихелатного комплекса меди

Найдено %: C 43,66; Cu 20,62
Вычислено %: C 45,66; Cu 19,88

Исследование и.-к. спектра пленки*, полученной на меди (рис. 1), показало полное отсутствие максимумов поглощения в области 800—2300 $см^{-1}$, что, по-видимому, свидетельствует о паркетообразной структуре полученного полимера, которую, вероятно, можно изобразить следующей схемой:



Электрофизические свойства пленок изучались с помощью моста переменного тока с параллельно соединенными емкостью и сопротивлением в диапазоне от 200 гц до 0,2 Мгц.

В пробирку, заканчивающуюся шлифом, в который были впаяны две проволоки, наливали ртуть. К одной проволоке присоединялась погруженная в ртуть пластинка, покрытая полимерным комплексом, а другая проволока служила для осуществления контакта ртути с измерительной схемой. Таким образом, пленка полимерного комплекса играла роль диэлектрика в конденсаторе, обкладками которого являлись металлическая пластинка и ртуть.

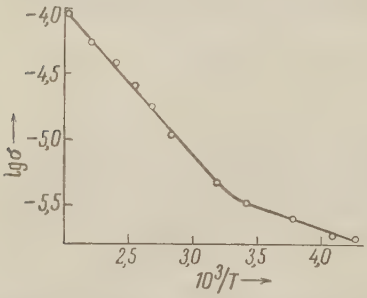


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости от обратной температуры для пленки полимерного комплекса на травленом железе 300°, 10 час.

Измерения проводились при давлении 10^{-5} мм рт. ст. Наличие воздуха, как правило, существенно меняет результаты измерений и будет исследовано в дальнейшем.

Были измерены удельная проводимость и емкость пленок полимерного комплекса в зависимости от температуры, времени прогрева и способа обработки поверхности металла. При прогреве железных пластинок в парах тетрацианэтилена при 250° в течение 3 час. получаются сравнительно тонкие ($3 \cdot 10^{-6}$ см) пленки полимерного комплекса с удельной проводимостью порядка $3 \cdot 10^{-9}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и величиной эффективной диэлектрической постоянной при частоте 3000 гц, вычисленной из формулы для плоского конденсатора, равной 7. При прогревании этих пластинок, покрытых полимерной пленкой, в тех же условиях еще в течение 3 час. их удельная проводимость возрастала до $3 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а значение эффективной диэлектрической постоянной увеличивалось до 36. Изменение температуры обработки пле-

* Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. Ш. Мошковскому и Н. Д. Костровой за снятие и исследование и.-к. спектра.

нок с 250 до 450° при одной и той же продолжительности, равной 10 час., приводит к росту удельной проводимости, которая колеблется от $5 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а значение эффективной диэлектрической постоянной достигает 70. Из знака термо-э. д. с. следует, что пленки имеют *p*-тип проводимости.

На рис. 2 представлена зависимость удельной проводимости от обратной температуры для пленок полимерного комплекса на железе. Измерения проводились в интервале температур от —40 до +220°. На кривой отчетливо видно два прямолинейных участка. Первый участок, относящийся к температурам от —40 до +30°, соответствует энергии активации 0,07—0,12 эв. Второй участок отвечает температуре от 30 до 250° и соответствует энергии активации 0,21—0,28 эв. Наблюдаемая зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры аналогична зависимости от $1/T$ для полупроводников, обладающих примесной проводимостью.

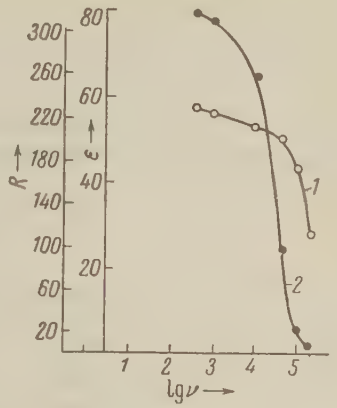


Рис. 3. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости (*1*) и сопротивления (*2*) от логарифма частоты для пленки полимерного комплекса на травленом железе 250°, 10 час.

Нами была также измерена зависимость эффективной диэлектрической проницаемости и сопротивления образцов от логарифма частоты переменного тока в диапазоне 400 гц—0,2 Мгц. Соответствующие кривые представлены на рис. 3. Следует отметить, что емкость и сопротивление образцов падают при наложении постоянного напряжения, как это видно из рис. 4.

Необходимо также указать на интересный результат, полученный с пластинками, покрытыми пленкой полимерного комплекса. При пропускании постоянного тока через спиртовый раствор медного купороса на полимерной пленке, полученной на железной пластинке, высаживается медь, которая прочно держится на поверхности полимерного комплекса. Сравнительно высокие значения эффективной диэлектрической постоянной указывают на то, что мы, возможно, имеем дело с поляризацией «проводящих» макромолекул.

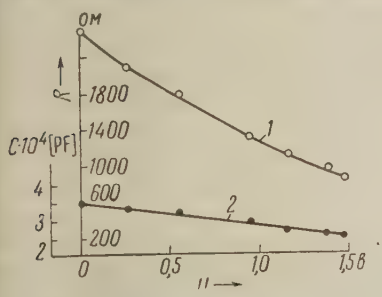


Рис. 4. Зависимость емкости (*2*) и сопротивления пленки (*1*) полимерного комплекса от наложения постоянного напряжения (на воздушноокисленном железе) 250°, 20 час.

Для окончательного выяснения вопроса о природе электрофизических свойств этих пленок, в частности определения возможной роли неоднородности структуры, необходимо проведение измерений эффективной комплексной диэлектрической постоянной при более высоких частотах, которое в настоящее время подготовляется.

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к работе и помощь при ее проведении.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
13 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 12, 2261. [2] А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. хим., 19, в. 3, 277 (1960); см. также А. А. Берлин, Усп. хим. полимеров, в. 3 (1960). [3] А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Авт. свид. № 126612, 7 IV 1959.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. А. БЛЮМБЕРГ, А. Д. МАЛИЕВСКИЙ
и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ БУТАНА В БЕНЗОЛЕ

Высокая эффективность способов окисления низкомолекулярных углеводородных газов в жидкой фазе ([1,2]) привлекает интерес к использованию инертных растворителей, позволяющих сохранять жидкофазную систему при повышенных температурах и тем самым обеспечивать большую скорость реакции. Для процесса окисления сжиженного бутана в качестве такого растворителя может служить уксусная кислота, являющаяся основным продуктом реакции ([3,4]).

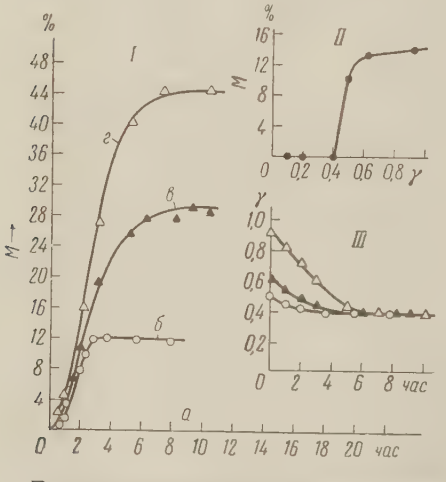


Рис. 1. *I* — кинетические кривые накопления уксусной кислоты при окислении сжиженного бутана в бензоле при 170° и давлении 50 атм. *а* — $\gamma_{нач} \leqslant 0{,}4$, *б* — $\gamma_{нач} = 0{,}49$, *в* — $\gamma_{нач} = 0{,}61$, *г* — $\gamma_{нач} = 0{,}92$; *II* — зависимость количества уксусной кислоты, образовавшейся за 2 часа реакции от $\gamma_{нач}$ при тех же условиях; *III* — изменение γ со временем реакции при 170° и давлении 50 атм.

В настоящей работе проведено исследование окисления бутана в бензоле, в ходе которого было установлено своеобразное кинетическое поведение этого растворителя. Оказалось, что скорость реакции и максимальные выходы продуктов жидкофазного окисления бутана в бензоле зависят от соотношения концентраций бутана и бензола $\gamma = [RH]/[C_6H_6]$. Эта зависимость носит ярко выраженный критический характер. Существует некоторая величина соотношения $[RH]/[C_6H_6] = \gamma_{кр}$, ниже которой окисление бутана не идет совсем, а выше развивается обычная автокаталитическая реакция. Опыты проводились на установке автоклавного типа, специально приспособленной для окисления сжиженных углеводородных газов ([2]). В целях ускорения процесса (для «снятия» периода индукции) использовался стеарат кобальта в количестве 0,04 мол. % от исходного бутана. Ход окисления контролировался по кинетическим кривым накопления основных продуктов реакции — уксусной кислоты и метилэтилкетона, а также по промежуточному продукту гидроперекиси *н*-бутана.

На рис. 1 *I* приведены кинетические кривые накопления уксусной кислоты при окислении сжиженного бутана в бензоле при 170° и давлении 50 атм., иллюстрирующие явление критической концентрации бензола.

Видно, что выход уксусной кислоты падает по мере увеличения количества бензола в исходной смеси вплоть до значения $\gamma = 0{,}40$, при котором

реакция полностью прекращается. Это явление особенно наглядно выступает из рис. 1 *II*, на котором приведена зависимость количества уксусной кислоты, образовавшейся за 2 часа реакции, от γ. Незначительное изменение величины γ вблизи $\gamma_{кр} = 0{,}40$ приводит к резкому переходу от полного отсутствия реакции к окислению бутана со значительной скоростью. Нетрудно убедиться, что в тех случаях, когда для опыта берутся смеси с $\gamma > 0{,}4$ реакция идет до тех пор, пока в ходе процесса не достигается значение $\gamma_{кр} = 0{,}4$. Для этого с помощью газовой хроматографии мы проследили за выгоранием бутана в ходе реакции и действительно наблюдали остановку процесса, как

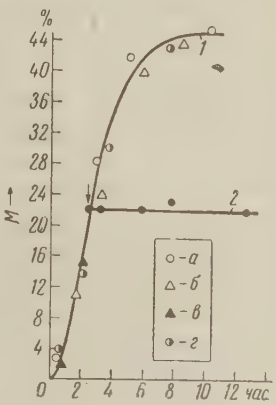


Рис. 2. Введение бутана и бензола по ходу реакции при 170° и давлении 50 атм. *1* — кинетическая кривая накопления уксусной кислоты при $\gamma_{нач} = 0{,}92$, перенесенная с рис. 1 *I*. Точки отражают кинетику накопления уксусной кислоты, начиная с момента добавки бутана до $\gamma = 0{,}92$ к смеси с $\gamma_{нач} = 0{,}40$, выдержанной в сосуде: *а* — 0,5 часа, *б* — 1,5 часа, *в* — 2,5 часа, *г* — 4 часа. *2* — кривая накопления уксусной кислоты при добавке к смеси с $\gamma_{нач}$ 0,92 свежего бензола до $\gamma = 0{,}40$. Момент добавки бензола отмечен стрелкой

только значение γ падало до 0,4 (рис. 1 *III*). При искусственном уменьшении γ до $\gamma_{кр}$ в ходе реакции, начавшейся при $\gamma_{нач} = 0{,}92$, путем введения добавки свежего бензола также наблюдается полная остановка процесса (кривая *2*, рис. 2). Была сделана еще одна серия опытов. В реакционный сосуд, в котором в течение длительного времени в условиях реакции выдерживалась смесь бутана с бензолом с $\gamma \leqslant \gamma_{кр}$, добавлялся свежий бутан до соотношения $\gamma > \gamma_{кр}$. При этом сразу же начиналась реакция окисления бутана. Время выдержки смеси в условиях неидущей реакции совершенно не сказывается на характере кинетических кривых после разбавления смеси бутаном (различные точки на кривой *1* рис. 2). Эти опыты указывают, что наблюдаемые критические явления связаны непосредственно с наличием бензола в определенной концентрации, а с не образованием каких-либо продуктов его превращения (например, фенола). По-видимому, молекулы бензола реагируют с перекисными радикалами $RO_2^{\cdot}$, образуя новый комплексный радикал $[C_6H_6RO_2]^{\cdot}$, значительно менее активный, чем $RO_2^{\cdot}$ и неспособный вследствие этого к дальнейшему продолжению цепи. Таким образом, взаимодействие бензола с $RO_2^{\cdot}$ фактически является реакцией обрыва цепи, и конкуренция этой реакции с реакцией образования гидроперекиси лежит в основе явлений, наблюдаемых нами при окислении бутана в бензоле.

Для теоретического рассмотрения такого механизма процесса введем в общепринятую схему жидкофазного окисления реакцию образования комплексного радикала $[C_6H_6RO_2]^{\cdot}$ как единственный путь обрыва цепи (квадратичным обрывом $RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot}$ пренебрегаем).

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_2} RO_2H + R^{\cdot} \text{ — продолжение цепи,}$$

$$RO_2H \xrightarrow{k_3} RO_2^{\cdot} \text{ — разветвление цепи,}$$

$$RO_2^{\cdot} + C_6H_6 \xrightarrow{k_4} [C_6H_6RO_2] \text{ — обрыв цепи.}$$

Здесь RH — бутан. Если принять концентрацию бутана постоянной (для ранней стадии процесса), то схема приводит к системе двух линейных

дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = k_2[RO_2^{\cdot}][RH] - k_3[RO_2H], \quad (1)$$

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = w_0 - k_4[RO_2^{\cdot}][C_6H_6] + k_3[RO_2H], \quad (2)$$

где w_0 — скорость образования радикалов. Полагая концентрацию радикалов $[RO_2^{\cdot}]$ стационарной и решая систему уравнений (1), (2), получаем:

$$[RO_2H] = \frac{w_0}{1 - \frac{k_4}{k_2}\frac{[C_6H_6]}{[RH]}}\left\{\exp\left\{\left(\frac{k_2}{k_4}\frac{[RH]}{[C_6H_6]} - 1\right)k_3 t\right\} - 1\right\}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что при $t \to \infty$ величина $[RO_2H]$ стремится к постоянной величине при $\frac{k_4}{k_2}\frac{[C_6H_6]}{[RH]} > 1$ и растет при $\frac{k_4}{k_2}\frac{[C_6H_6]}{[RH]} < 1$.

Таким образом, соотношение $\frac{k_4}{k_2} = \frac{[RH]}{[C_6H_6]}$ является условием перехода от медленно развивающегося процесса к быстрому автоускоренному. Образование комплексных радикалов типа $[C_6H_6RO_2]^{\cdot}$ предполагается также в работах других авторов, например, при исследовании реакции фотохлорирования 2,3-диметилбутана в органических растворителях ([5]), реакции трифенилметильных радикалов с рядом производных бензола ([6]), реакции полимеризации стирола в бромбензоле ([7]), реакции распада дитрет.-бутил перекиси в циклогексане в присутствии бензола, хлорбензола ([8]), реакции распада перекиси бензоила в бензоле ([9]), при исследовании методом э. п. р. радикалов, образующихся при радиолизе бензола и его производных ([10]) и др. Однако в этих работах не содержится материалов, на основании которых можно было бы получить кинетическую характеристику элементарной реакции образования комплексного радикала. Результаты настоящей работы дают возможность в первом приближении оценить величину энергии активации реакции радикала с бензолом. Экспериментально нами были определены величины $\frac{k_2}{k_4} = \frac{1}{\gamma_{кр}}$ при разных температурах

T, °C	170	145	140
$\gamma_{кр}$	0,40	0,69	0,78

По зависимости $\lg\frac{k_2}{k_4}$ от $\frac{1}{T}$ была найдена разность энергий активации реакции продолжения цепи и реакции образования комплексного радикала $E_2 - E_4 = 9{,}0$ ккал/моль. Принимая величину $E_2 = 11{,}5$ ккал/моль (по аналогии с реакцией окисления n-декана ([11])) находим для E_4 величину, равную приблизительно 2,5 ккал/моль, т. е. значение весьма правдоподобное для реакций прямого присоединения радикалов к молекуле. Экспериментальное определение величины E_2 для жидкофазного окисления бутана позволит нам в дальнейшем определить величину E_4 более точно.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
26 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Эмануэль, ДАН, **110**, 245 (1950). [2] Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Окисление углеводородов в жидкой фазе, 1959, стр. 125. [3] H. M. Hutchinson, K. Stevens, U. S. Pat., 2, 797, 209, June 25 (1957); Ibid. U. S. Pat., 2, 801, 992, Aug. 6 (1957). [4] М. С. Фурман, А. Д. Шестакова и др., ДАН, **124**, 1083 (1959). [5] G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4987 (1958). [6] R. A. Benkeser, W. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3314 (1958). [7] F. K. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6133 (1953). [8] G. A. Russell, J. Org. Chem., **24**, 300 (1959). [9] Г. А. Разуваев, Б. Г. Затеев, Г. Г. Петухов, ДАН, **130**, 336 (1960). [10] Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе и др., ДАН, **131**, 125 (1960). [11] Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **112**, 457 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. БОНДАРЕНКО, В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 IX 1960)

В связи с предложенной в (1) гипотетической схемой механизма дегидратации поверхности кремнезема были сделаны попытки (2,3) уточнить состав продуктов, выделяющихся при его термической обработке. В работе (3) было обнаружено, что при нагревании порошков кристаллического кварца кроме воды в некоторых случаях выделяется CO_2 и не вымораживаемый жидким воздухом горючий газ, который был по этим признакам отождествлен с водородом. Количество определенного таким образом водорода колебалось для разных образцов кварца в пределах 10—40% от количества выделившейся воды. Повторив эти опыты, автор (4) также наблюдал выделение водорода как из исходного порошка кварца, так и после его регидратации. Допуская, что в природных кристаллах кварца может находиться свободный растворенный водород, автор (4) относил водород, выделяющийся из регидратированного образца, за счет диссоциации поверхностных ОН-групп.

Ранее было показано (5), что поверхность кремнезема при его термической дегидратации обладает окислительными свойствами, т. е. содержит некоторый избыток атомов кислорода сверх стехиометрического отношения. Для того чтобы установить природу и механизм образования этих центров, необходимо было предпринять детальное исследование состава газовой фазы, образующейся в процессе термической дегидратации кремнезема, а также свойств получающейся при этом дегидратированной поверхности. Для решения первой задачи весьма удобным оказался метод масс-спектрального анализа (6,7). В результате подробного исследования продуктов дегидратации ряда образцов аморфного и кристаллического кремнеземов установили, что выделение H_2 в заметных количествах не происходит. Было высказано предположение (7), что авторы работ (2,3) наблюдали выделение не H_2, а главным образом CO, возникавшего за счет органических загрязнений.

Вместо H_2 при дегидратации нескольких разновидностей кристаллического кварцевого порошка и силикагеля неожиданно обнаружили выделение молекулярного кислорода (6). Температурная зависимость этого процесса обладала двумя максимумами: в области средних температур (500—550°) и в области высоких (900—950°). Происхождение кислорода, выделявшегося при средних температурах, удалось легко установить. Он появлялся как следствие обработки кремнеземов парами HNO_3, которая проводилась обычно с целью очистки поверхности от органических загрязнений. Очевидно, некоторое количество окислов азота удерживалось при этом, образуя сравнительно прочную связь с поверхностью кремнезема (8). Что касается выделения O_2 при высоких температурах (2-й максимум), когда основная масса «структурной» воды уже удалялась, предполагалось, что кислород органически связан с поверхностью кремнеземов и что процесс его освобождения можно рассматривать как отражение каких-то изменений указанной поверхности. На этом основании и был употреблен термин «структурный» кислород (6). Однако подчеркивалось, что прямая связь между количеством структурной воды, содержащейся в кремнеземах, и количеством O_2, выделяющегося при высоких температурах, по-видимому, отсутствует.

В отношении выделения O_2 необычным было поведение одного из образцов силикагеля (К-2), который готовился в лабораторных условиях, путем гидролиза $SiCl_4$, с максимальным соблюдением чистоты и тщательности операций, и, кроме длительной отмывки бидистиллированной водой, никакой дополнительной очистке не подвергался. Масс-спектральное исследование продуктов дегидратации этого образца показывало отсутствие как O_2, так и H_2 в заметных количествах.

Таким образом, полученные до сих пор данные оказывались противоречивыми: для различных препаратов кремнезема, в зависимости от методов их получения, очистки и исследования, в одних случаях ([2,3]) наблюдалось выделение H_2, в других — отсутствие H_2 и наличие O_2 ([6,7]) и, наконец, практически полное отсутствие того и другого (силикагель К-2). Выделение O_2 при термической обработке кремнеземов не удавалось согласовать с тем фактом, что поверхность кремнезема приобретает при этом окислительные свойства ([5]). Необходимо также подчеркнуть, что в ([2–4]) не наблюдалось выделения водорода из силикагелей, а только из кристаллических кремнеземов, что может свидетельствовать об ином, не поверхностном происхождении H_2.

Ясность во все эти вопросы удалось внести в результате дополнительных опытов с масс-анализом продуктов дегидратации кремнеземов, варьируя условия их получения и обработки. В частности, представлялось необходимым убедиться, что выделение H_2, если оно происходит, не устраняется в результате обработки кремнеземов HNO_3. Новые эксперименты по масс-анализу велись с применением наружной нагревательной системы ([7]), но без вымораживания паров H_2O по пути их поступления в масс-спектрометр, с тем чтобы оценивать относительное содержание других компонентов газоотделения по отношению к H_2O.

Был исследован свежеприготовленный образец силикагеля, типа К-2, в возможно более чистом виде как без дополнительной обработки, так и обработанный HNO_3. В обоих случаях в масс-спектре было отмечено неболь шое количество H_2, составлявшее 1—2% по отношению к выделявшейся H_2O, независимо от температуры. В первом случае O_2 полностью отсутствовал во всем интервале температур, а во втором, как и ранее в подобных случаях ([7]), наблюдалось выделение некоторого количества O_2 и NO в области средних температур. Следует заметить, что и в прежних опытах ([7]), с другими разновидностями силикагеля и с кварцевыми порошками, выделявшими O_2, в масс-спектре появлялся водород в том случае, если не вымораживались пары воды. Величина отношения ионных токов H_2 и H_2O всегда оставалась примерно одинаковой, колеблясь в пределах 1—3%. Это свидетельствует, очевидно, о том, что в указанных опытах наблюдался так называемый осколочный водород, возникавший при раздроблении молекул электронным ударом в ионоисточнике масс-спектрометра. Специальными опытами с парами чистой воды, вводимыми из нагревательной системы в масс-спектрометр, при неизменном режиме работы последнего было установлено, что отношение H_2^+/H_2O^+ и в этом случае имеет величину, практически совпадающую с укзанной выше. Тем самым отсутствие H_2 в продуктах дегидратации силикагелей было окончательно подтверждено.

В качестве кристаллического кремнезема был исследован порошок горного хрусталя с удельной поверхностью 1,5 м²/г, полученный растиранием крупных кристаллов в фарфоровой ступке под слоем воды. В этом случае масс-анализ газов в процессе дегидратации порошка показал выделение значительного количества H_2, быстро возраставшего с повышением температуры прокаливания (при 1000°отношение H_2^+/H_2O^+ составляло около 200%). Выделение O_2 не наблюдалось. Этот порошок выделял H_2 и после обработки азотной кислотой, хотя и в несколько меньшей степени.

Более подробное исследование выделения H_2 из порошка горного хрусталя (без обработки HNO_3) было проведено с одной и той же навеской, которая

подвергалась четырехкратному прокаливанию до 1000—1100° с одно- или двухдневными интервалами. За это время навеска или регидратировалась, или оставалась в вакууме. Оказалось, что водород выделяется при каждом очередном прокаливании порошка, независимо от того, гидратирована его поверхность или нет. Количество H_2, выделявшегося в каждом последующем опыте (как по абсолютной величине, так и по отношению к H_2O), монотонно уменьшалось по мере увеличения суммарной длительности нагревания (рис. 1). Явление протекало таким образом, как если бы водород, выделявшийся при нагревании порошка кварца, был не поверхностного происхождения, а растворен в решетке природных кристаллов горного хрусталя. Это предположение удалось подтвердить весьма просто. Была взята такая же

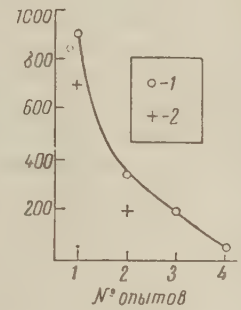


Рис. 1. Интенсивность выделения H_2 из порошка (*1*) и крупных кусков (*2*) горного хрусталя (в условных единицах), в зависимости от продолжительности прокаливания (числа последовательных опытов) при 1000°. Опыт № 1 — исходное состояние; № 2 — порошок после вторичной гидратации (крупные кристаллы — без регидратации); № 3— порошок без предварительной регидратации; № 4— порошок после третьей гидратации

по величине навеска того же образца горного хрусталя, однако в виде крупных кусков, общая поверхность которых была примерно в 10^4 раз меньше поверхности тонкого порошка. При нагревании этих кусков масс-анализ показал наличие H_2 в количестве близком к тому, которое наблюдалось для тонкого порошка. При вторичном нагревании (без регидратации) опять было зарегистрировано заметное выделение H_2, хотя и в меньшем количестве (рис. 1).

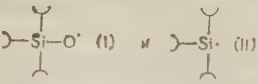
Таким образом, следует считать несомненным, что во всех случаях выделения H_2 из кристаллических кремнеземов ([2-4]) наблюдения относились к водороду объемного происхождения, выделение которого не было связано с гидроксильным покровом поверхности. Вместе с тем какая-то доля невымораживаемого горючего газа, по-видимому, принадлежала CO, так как масс-анализ неизменно показывал присутствие в числе компонентов дегидратации всех без исключения кремнеземов.

Оставалось невыясненным происхождение кислорода, выделявшегося при нагревании некоторых образцов кремнеземов в области высоких температур ([6,7]). Поскольку из наиболее чистого силикагеля К-2, а также из порошка горного хрусталя, приготовленных в лаборатории и не подвергавшихся дополнительной очистке, выделение O_2 не происходило, возникало предположение, что это явление вызвано разложением при нагревании каких-то примесей, избавиться от которых не удавалось путем даже самой тщательной очистки. Такими примесями могли быть окислы железа Fe_2O_3 и другие, попадавшие в порошок кристаллического кварца и в технический силикагель в процессе их приготовления.

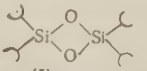
Для проверки этого предположения навеска чистого силикагеля (К-2), из которого выделение O_2 не наблюдалось, была загрязнена погружением в раствор $FeCl_3$, а затем отмыта до исчезновения реакции на хлорион. Последующее масс-спектральное исследование дегидратации этой навески показало выделение O_2 в заметных количествах, начиная с 800° и выше, т. е. как раз в области 2-го максимума. NO и H_2 не были обнаружены. Тем самым выделение O_2 при нагревании кремнеземов до высокой температуры получило объяснение как результат разложения примеси окислов железа.

Проведенные исследования показывают, что при термическом разложении поверхностного гидрата кремнезема ничего другого, кроме воды, не

выделяется, т. е. на поверхности образуются центры в эквивалентном ко-



личестве. Такая поверхность независимо от того, замыкаются ли образующиеся радикалы по схеме или же нет, не может обладать окислительными



свойствами, обнаруженными ранее (5) для образцов силикагеля, прокаленных на воздухе. С этой точки зрения причину появления окислительных свойств поверхности кремнезема естественно было искать во взаимодействии кислорода воздуха с дегидратированными участками. В связи с этим мы попытались обнаружить образование активных форм кислорода при контакте атмосферного воздуха с поверхностью кремнезема в условиях высоких температур. Опыт проводился следующим образом: ток очищенного воздуха пропускался через образец, находящийся в кварцевой трубке, помещенной в печи, а затем через раствор KJ. Для силикагелей, обработанных парами HNO_3 при температуре печи 400—500°, наблюдалось выделение J_2, что можно было отнести за счет окислов азота в соответствии с данными масс-спектрального анализа. Для всех вторично гидратированных образцов, чистого силикагеля и кварца вплоть до температуры 900° выделение J_2 из раствора KJ не было обнаружено.

Образование поверхности, обладающей окислительными свойствами, могло происходить при взаимодействии атмосферного кислорода с центрами (II) и образованием центров (I). Для того чтобы исключить возможную хемсорбцию кислорода воздуха, были также поставлены опыты по дегидратации силикагеля в условиях глубокого вакуума. Силикагель прокаливался в кварцевой ампулке, соединенной со стеклянной гребенкой, к которой была припаяна ампула с предварительно обезгаженным в вакууме раствором KJ. Покаленный при 700° силикагель после охлаждения заливался в вакууме раствором KJ путем разбивания стеклянной перепонки, отделяющей раствор от силикагеля. Залитый раствором KJ силикагель извлекался из ампулки, и выделившийся J_2 оттитровывался раствором гипосульфита. Как показали эти опыты, поверхность силикагеля, дегидратированного в вакууме, обладает окислительными свойствами, так же как и при дегидратации его на воздухе. Для исследованного образца окислительные свойства поверхности составили в среднем $1 \cdot 10^{-2}$ мэ/м^2. Таким образом, окислительные свойства поверхности кремнезема не связаны с хемсорбцией кислорода. В соответствии с лучшей экранировкой Si^{4+}, как указывалось в (9), на поверхности кремнезема должны находиться атомы кислорода. С этой точки зрения центры (II) являются неустойчивыми образованиями. Как отмечалось ранее (5), большая часть центров (I) и (II) замыкаются между собой, образуя напряженные участки силоксановой поверхности. С другой стороны, изолированные неполные тетраэдры SiO_3^{1+} (II) меняют, по-видимому, свою ориентацию таким образом, что на поверхности оказываются атомы кислорода. Это приводит к проявлению окислительных свойств поверхностью дегидратированного кремнезема, а также к образованию объемных дефектов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. A. Weyl, Research, 3, 230 (1950). [2] L. Müller, Koll. Zs., 142, № 2/3, 117 (1955). [3] W. Stöber, Koll. Zs., 145, № 1, 17 (1956). [4] С. П. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 352 (1959). [5] В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, ДАН, 116, 990 (1957). [6] А. В. Бондаренко, ДАН, 125, № 3, 573 (1959). [7] А. В. Бондаренко, Вестн. Московск. унив., сер. III, № 1, 11 (1960). [8] Л. М. Роев, А. Н. Теренин, ДАН, 125, № 3, 588 (1959). [9] W. A. Weyl, A New Approach to the Chemistry of the Solid State and its Application to Problems in the Field of Silicate Industries, Pennsylvania, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. М. ВОЙТЕНКО и Э. М. РАСКИНА

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 12 IX 1960)

У полученных за последнее время полупроводниковых полимеров на основе полиакрилнитрила и полихлорвинила зависимость электропроводности от температуры имеет экспоненциальный характер:

$$\sigma \sim e^{-\Delta E/2RT}. \qquad (1)$$

Энергия активации ΔE этих материалов лежит в пределах от 1,7 до 0,18 эв, в зависимости от характера обработки исходного полимера ([1,2]).

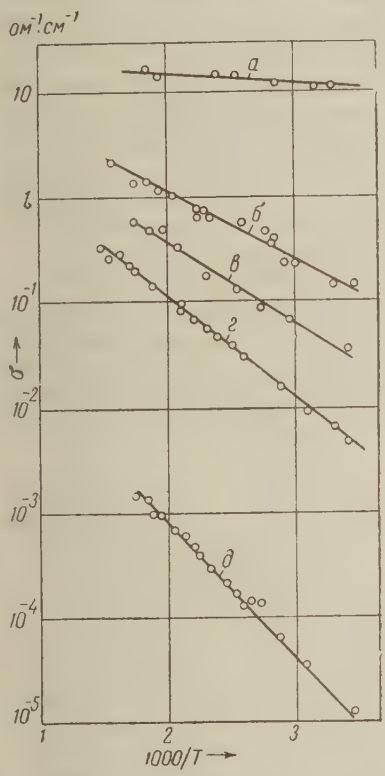


Рис. 1

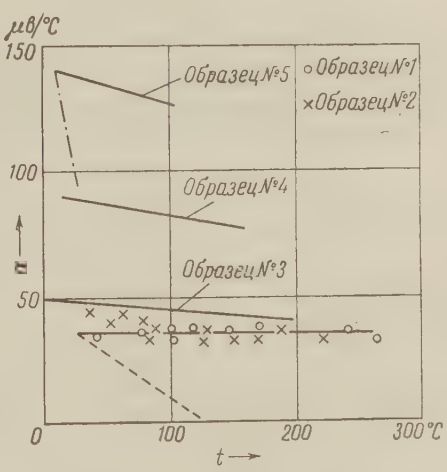


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для некоторых образцов полиакрилнитрила. *а* — образец № 1, $\Delta E = 0{,}18$ в, *б* — образец № 2, $\Delta E = 0{,}26$эв, *в* — образец № 3, $\Delta E = 0{,}32$ эв, *г* — образец № 4, $\Delta E = 0{,}39$ эв, *д* — образец № 5, $\Delta E = 0{,}51$ эв

Рис. 2. Зависимость дифференциальной термо-э.д.с. от температуры для тех же образцов полиакрилнитрила

Если предположить, как это обычно делается, что $\sigma = enu$, где e — заряд электрона, n — концентрация носителей тока, u — подвижность носителей тока, то такая зависимость электропроводности от температуры может быть вызвана либо экспоненциальным ростом числа носителей тока n, и тогда ΔE является шириной запрещенной зоны (если при рассмотрении полупроводниковых полимеров пользоваться зонной моделью), или же экспоненциальным ростом подвижности носителей тока $u \sim e^{-\Delta E/RT}$.

Ответ на поставленный выше вопрос может дать исследование температурной зависимости дифференциальной термо-э. д. с. Если рост электропроводности обусловлен увеличением концентрации носителей, то он должен сопровождаться падением дифференциальной термо-э. д. с.

В этом случае, если следовать зонной теории,

$$\alpha = \frac{k}{e}\left(A - \frac{\Delta E}{2RT}\right), \qquad (2)$$

где A — коэффициент, почти не зависящий от температуры. Если же концентрация носителей не зависит от температуры, термо-э. д. с. должна логарифмически расти с ростом температуры ([3]).

На рис. 1 приведены температурные зависимости проводимости некоторых образцов полиакрилнитрила. На рис. 2 приведены температурные зависимости термо-э. д. с. этих же образцов*. Для сравнения на рис. 2 приведены кривые теоретической зависимости термо-э. д. с. от температуры, построенные на основании формулы (2) для $\Delta E = 0{,}18$ (пунктирная кривая) и $\Delta E = 0{,}51$ (штрих-пунктирная кривая).

Из рисунков видно, что термо-э. д. с. мало меняется или вообще не меняется с температурой.

Из этого, по-видимому, можно сделать вывод, что в исследуемых материалах температурная зависимость проводимости в основном определяется экспоненциальным ростом подвижности носителей тока с температурой.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
4 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН, 128, № 2, 312 (1959). [2] М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция III, 1960, стр. 85. [3] А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957.

* Для образцов 3, 4 и 5 снималась интегральная термо-э. д. с. как функция градиента температур методом зарядки конденсатора. На рисунке приведены дифференциальные термо-э. д. с., полученные дифференцированием экспериментальной зависимости.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ДЕМЧЕНКО и член-корреспондент АН СССР А. В. ДУМАНСКИЙ

ДЕСОЛЮБИЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ РАСТВОРОВ МЫЛ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ И ЛАУРИНАТА КАЛИЯ

Солюбилизированные системы образуются при производстве синтетических моющих веществ, щелочной очистке отдельных фракций нефти, эмульсионной полимеризации мономеров и в других отраслях промышленности. Недостаточное изучение различных факторов, влияющих на процессы солюбилизации и десолюбилизации, сдерживает разработку теоретических основ разделения солюбилизированных систем на отдельные компоненты и получения в промышленности чистых поверхностноактивных веществ. Солюбилизация и десолюбилизация являются наименее изученными проблемами коллоидной химии. Исследованию солюбилизации посвящено небольшое количество работ ([1-5]), а изучение десолюбилизации, по-видимому, еще не проводилось.

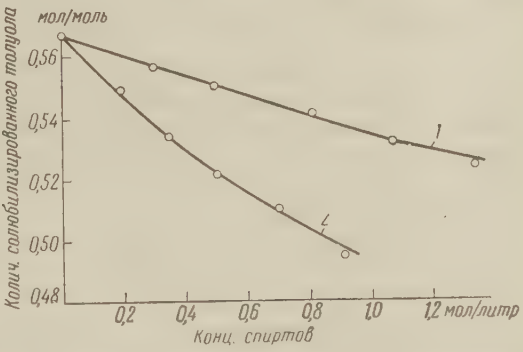


Рис. 1. Влияние этиленгликоля (*1*) и глицерина (*2*) на солюбилизацию толуола в 0,3 *М* растворах лаурината калия (при 60°).

В процессе солюбилизации углеводороды располагаются в олеофильной части мицелл ([1,2]). Десолюбилизация их возможна при разрушении мицеллярных структур и понижении олеофильных свойств растворов моющих веществ. Указанное предположение подтвердилось при исследовании десолюбилизации углеводородов из водных растворов мыл нафтеновых кислот и лаурината калия. В качестве десолюбилизаторов были применены низкомолекулярные кислородсодержащие органические вещества: алифатические спирты, гликоль, глицерин, формалин, ацетон, диоксан и др. В растворе, содержащем мыла больше критической концентрации мицеллообразования ([6]), солюбилизировали предельное количество углеводорода по методике, описанной ранее ([7]). Затем отмеренное количество такого раствора переносили в прибор, прибавляли рассчитанное количество десолюбилизатора и наблюдали выделение солюбилизированного углеводорода в виде отдельной фазы в градуированной трубке прибора. Экспериментальные данные приведенеы на рис. 1—4.

Добавки возрастающих количеств гликоля и глицерина к 0,3 *М* раствору лаурината натрия снижают его солюбилизирующую способность по отношению к толуолу, причем десолюбилизирующее действие глицерина больше, чем гликоля (рис. 1). Алифатические спирты оказывают сложное влияние на солюбилизацию углеводородов в растворах моющих веществ — низкомолекулярные понижают, а высокомолекулярные повышают солюбилизацию тем больше, чем длиннее их углеводородные радикалы. Так, например,

из рис. 2 видно, что амиловый и бутиловый спирты резко повышают, а этиловый и метиловый спирты понижают солюбилизацию *н*-гептана в 0,3 *М* растворах нафтената натрия (мол. вес 297). Пропиловый спирт обладает переходными свойствами. Небольшие добавки пропанола значительно понижают солюбилизацию, но при содержании его более 15 молей на моль мыла солюбилизация заметно возрастает. Ацетон и диоксан оказались более эффективными десолюбилизаторами, чем низкомолекулярные алкоголи. При прибавлении к 0,3 *М* раствору нафтената натрия около 3 мол./л диоксана солюбилизирующая способность его понижается почти в 2,3 раза (рис. 3).

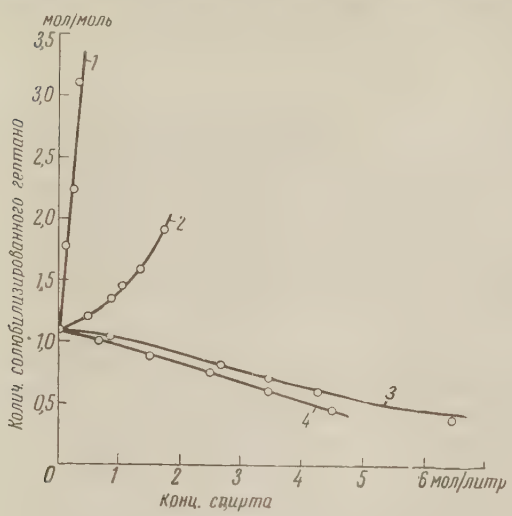


Рис. 2. Влияние алифатических спиртов на солюбилизацию *н*-гептана в 0,1 *М* растворе нафтената натрия: *1* — *н*-амилового, *2* — *н*-бутилового, *3* —этилового, *4* — метилового спирта

Ввиду важного значения десолюбилизации для очистки нафтеновых кислот от неомыляемых примесей была систематически исследована система нафтенат натрия — гептан — ацетон — вода. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4 видно, что при возрастающих добавках ацетона солюбилизация гептана в 0,3 *М* растворе нафтената натрия (мл. вес 334) резко понижается и при концентрации ацетона около 3,0—3,5 мол/л кривая переходит через минимум. Дальнейшее повышение концентрации ацетона в системе уве-

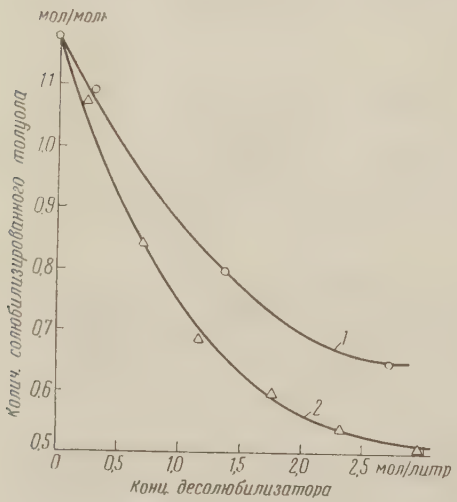


Рис. 3. Влияние добавок ацетона (*1*) и диоксана (*2*) на солюбилизацию толуола в 0,3 *М* растворе нафтената натрия (мол. вес 297) при 40°

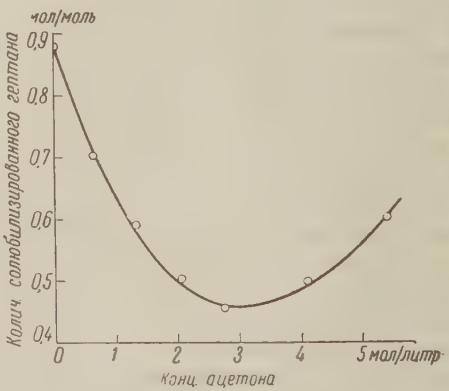


Рис. 4. Влияние добавок ацетона на солюбилизацию гептана в 0,3 *М* растворе нафтената натрия (мол. вес 334)

личивает переход гептана в объем раствора. Аналогичная закономерность наблюдалась на смесях натриевых мыл нафтеновых кислот. Особенно резкое уменьшение солюбилизации углеводорода наблюдается при введении в раствор мыла 1,5—2,0 мол/л ацетона и диоксана. Оказалось,

что высокомолекулярные углеводородные примеси полнее десолюбилизируются в присутствии легко кипящих углеводородов.

На основании полученных экспериментальных данных была разработана техника отделения углеводородных примесей от растворов мыл нафтеновых кислот методом десолюбилизации, которая состоит в следующем: технические нафтеновые кислоты, содержащие углеводородные примеси, растворяли в петролейном эфире, прибавляли ацетон и эквивалентное количество водного раствора щелочи, необходимое для получения мыл нафтеновых кислот. После омыления нафтеновых кислот система разделяется на две фазы с четкой границей раздела: верхняя состоит из петролейного эфира и перешедших в него неомыляемых примесей, а нижняя — водноацетоновый раствор мыл нафтеновых кислот. Добавки ацетона брались с таким расчетом, чтобы в конце омыления в водной фазе содержание его составляло около 3 мол/л. Указанного количества десолюбилизатора достаточно для предупреждения образования мицеллярных структур с высокими олеофильными свойствами и резкого снижения солюбилизации углеводородов.

Интересно отметить, что десолюбилизаторы являются также эффективными диэмульгаторами; это обеспечивает одновременное выделение из раствора моющего вещества в виде отдельной фазы с четкой границей раздела солюбилизированной и заэмульгированной части углеводородов. Углеводородная фаза разделяется разгонкой. Регенерированный петролейный эфир используется повторно для разбавления сырых нафтеновых кислот перед омылением, а высококипящие углеводороды, извлеченные из нафтеновых кислот, могут быть использованы для получения консистентных смазок, эмульсолов и на другие нужды. Из водноацетонового раствора натриевые мыла нафтеновых кислот высаливались при помощи концентрированного раствора едкого натрия. При этом получалось мыло с содержанием 60—62% нафтеновых кислот. Образующийся «подмыльный щелок» в виде водноацетонового раствора едкого натрия повторно использовали для омыления новых порций нафтеновых кислот. Получаемые светлые мыла нафтеновых кислот со слабым специфическим запахом можно использовать в качестве самостоятельных моющих веществ, эмульгаторов, флотореагентов, загустителей и для введения в рецептуру моющих средств. Выделенные разложением мыл минеральной кислотой нафтеновые кислоты имеют светло-желтую окраску, слабый запах и содержат углеводородные примеси в количестве 0,6—0,9%. Нафтеновые кислоты — высококачественные продукты, которые в ряде случаев могут заменять жиры и жирные кислоты. Все операции по очистке нафтеновых кислот от углеводородных примесей проводились при обычной температуре и небольшом нагревании. Показана возможность утилизации ацетона, петролейного эфира и щелочи, идущей на отсолку. Это позволяет считать, что предлагаемый метод очистки нафтеновых кислот путем десолюбилизации углеводородных примесей окажется эффективным и экономичным при внедрении его в практику. На примере лаурината калия и нафтенатов натрия показана возможность десолюбилизации углеводородов из растворов моющих средств при помощи низкомолекулярных кислородсодержащих веществ.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
5 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Н. Маркина, К. А. Поспелова, П. А. Ребиндер, Тр. 3 Всесоюзн. конфер. по колл. химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 410. [2] M. E. L. Mc Bain, E. Hutchinson, Solubilization and related phenomena, N. Y., 1955. [3] П. А. Ребиндер, Хим. наука и пром., № 4, 554 (1960). [4] А. Б. Таубман, Хим. наука и пром., № 4, 566 (1960). [5] П. А. Демченко, А. В. Думанский, Колл. журн., 22, 272 (1960). [6] П. А. Демченко, Маслобойно-жировая пром., № 9, 26 (1960). [7] П. А. Демченко, Маслобойно-жировая пром., № 10, 22 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. М. ЗАЙДЕЛЬ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 18 VIII 1960)

Исследование устойчивости детонационной волны (д. в.) представляет интерес для объяснения спиновой детонации. Как показано в [1], в изломе д. в. имеется пересжатие, в области которого горение смеси ускоряется. На основе этих представлений в работе [2] для д. в. получены качественные критерии неустойчивости, которая имеет место также и вдали от пределов детонации. При этом, как показали опыты [3], возникает многоголовый спин. В данной работе рассматривается устойчивость д. в. по отношению к малым возмущениям.

Пусть д. в. распространяется справа налево, а система отсчета выбрана так, что фронт волны покоится и совпадает с плоскостью YOZ декартовой системы координат. Ось OX совпадает с направлением движения газа (см. рис. 1). Примем, так же как в [2], что в зоне химического пика (область *1*) все величины являются постоянными, а на расстоянии $L = v_1\tau$ от фронта д. в. мгновенно происходит реакция, так что конечное состояние *2* достигается скачком. В области *2* величины p_2, ρ_2, v_2 также считаем постоянными, поскольку с течением времени градиенты всех величин становятся сколь угодно малыми. Для простоты будем считать, что газ является идеальным, а теплоемкость его постоянна. Показатель изэнтропы γ до реакции (в областях *0* и *1*) и после реакции (область *2*) равен соответственно γ_1 и γ_2. Не уменьшая общности, можно считать, что возмущения зависят только от x, y, t, а составляющая скорости вдоль оси OZ равна нулю.

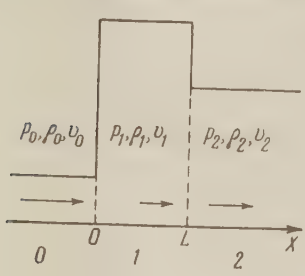


Рис. 1

Решением линеаризованных уравнений гидродинамики в области *1* будет сумма слагаемых вида $A_s \exp[i(k_s x + k_0 y - \omega t)]$ $(s = 1, 2, 3)$, где k_0 — заданное волновое число; ω — искомая собственная частота; A_s — постоянные; $k_1 = \omega/v_1$; k_2 и k_3 находятся из уравнения

$$(v_1 k - \omega)^2 - c_1^2 (k_0^2 + k^2) = 0.$$

Аналогично в области *2* в решение войдут слагаемые вида $B_s = \exp[i(q_s x + k_0 y - \omega t)]$ $(s = 1, 2, 3)$, где B_s — постоянные; $q_1 = \omega/v_2$; q_2 и q_3 находятся из уравнения

$$(v_2 q - \omega)^2 - c_2^2 (k_0^2 + q^2) = 0.$$

В пересжатой д. в. $(v_2 < c_2)$ в области *2* возмущения могут распространяться как по течению газа $(q = q_2)$, так и против течения $(q = q_3)$. Задача состоит в том, чтобы найти такие значения ω, для которых существует нетривиальное решение при условии, что амплитуда волны, приходящей из бесконечности к фронту, равна нулю. При исследовании устойчивости д. в. в режиме Чепмана — Жуге вычисления по существу

не меняются. Такая постановка соответствует задаче о прохождении звуковой волны, падающей навстречу д. в., при условии, что амплитуда падающей звуковой волны обращается в нуль.

Пусть $\varepsilon_1(y, t) = \Delta_1 \exp[i(k_0 y - \omega t)]$ — смещение фронта ударной волны ($x = 0$); $\varepsilon_2(y, t) = \Delta_2 \exp[i(k_0 y - \omega t)]$ — смещение фронта реакции ($x = L$); Δ_1 и Δ_2 — постоянные. Краевые условия для возмущений при $x = 0$ и $x = L$ получаются (аналогично тому, как это сделано в [4]) варьированием условий непрерывности потоков массы, импульса, энергии и касательной компоненты скорости. Кинетику реакции будем характеризовать временем задержки τ, которое зависит от эффективных значений давления и температуры в химическом пике. Пусть процесс реакции в данной частице газа описывается уравнением:

$$d\psi/dt = f(p; T), \tag{1}$$

где ψ — концентрация одной из компонент смеси. Если в некоторой частице газа реакция началась в момент t, то закончится она в момент $t + \tau$. Интегрируя (1), получим:

$$\psi_2 - \psi_1 = \int_t^{t+\tau} f(p_1; T)\, dt', \tag{2}$$

где ψ_1 и ψ_2 — концентрация данной компоненты в исходной смеси и продуктах реакции, соответственно. Считаем, что и при наличии возмущений реакция идет до конца, тогда варьирование ψ_1 и ψ_2 дает нуль. Наше приближение состоит в том, что в невозмущенном движении истинный профиль давления и температуры мы заменяем постоянными значениями: $p = p_1$, $T = T_1$. Вместо (2) теперь будет $\psi_2 - \psi_1 = f(p; T_1)\tau$. При наличии возмущений условие (2) примет вид

$$\psi_2 - \psi_1 = \int_t^{t+\tau+\tau'} f(p_1 + p_1'; T_1 + T_1')\, dt'. \tag{3}$$

Здесь τ' — малое изменение времени задержки, обусловленное возмущениями давления и температуры (p_1' и T_1') в области *1*. Введем обозначения: $M = \partial \ln f / \partial \ln p$; $N = \partial \ln f / \partial \ln T$ (производные берутся при $p = p_1$, $T = T_1$). Ограничиваясь членами первого порядка, из (2) и (3) найдем

$$\tau' = -\int_t^{t+\tau} \left(M \frac{p_1'}{p_1} + N \frac{T_1'}{T_1} \right) dt'. \tag{4}$$

Интегрирование по dt' производится вдоль траектории данной частицы. В невозмущенном движении траекторией была линия $x = v_1(t' - t)$, где t — момент прохождения частицей фронта ударной волны. Наличие возмущений искривляет траекторию частицы на величину первого порядка. При вычислении τ' этой поправкой можно пренебречь. За время от t до $t + \tau + \tau'$ вдоль оси OX частица пройдет путь

$$l = \int_t^{t+\tau+\tau'} (v_1 + v_{1x}')\, dt' \approx L + v_1 \tau' + \int_t^{t+\tau} v_{1x}' dt', \tag{5}$$

где v_{1x}' — возмущение x-й компоненты скорости. Если реакция началась в частице в момент t в точке $\varepsilon_1(t)$, то закончится реакция в момент $t + \tau + \tau'$ в точке $x = L + \varepsilon_2(t + \tau + \tau') \approx L + \varepsilon_2(t + \tau)$, причем за это время от своего начального положения $\varepsilon_1(t)$ частица пройдет путь l, т. е. $\varepsilon_1(t) + l = L + \varepsilon_2(t + \tau)$. Подставляя сюда (4) и (5), запишем искомое условие в виде:

$$v \int_t^{t+\tau} \left(M \frac{p_1'}{p_1} + N \frac{T_1'}{T_1} - \frac{v_{1x}'}{v_1} \right) dt' - \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t + \tau) = 0.$$

Интеграл берется вдоль линии $x = v_1(t' - t)$. Смещением частиц вдоль оси OY в линейном приближении можно пренебречь.

Подстановка решений в краевые условия приводит к системе 9 линейных однородных уравнений. Условие равенства нулю определителя этой системы можно записать в виде

$$G_2 D_3 - G_3 D_2 = 0, \tag{6}$$

где введены обозначения

$$G_s = \frac{\omega}{a_s}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right] + \frac{1-\delta}{2}\left[\frac{v_0}{v_1} + \left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right],$$

$$D_s = \frac{E}{a_s} - \frac{v_0 - v_1}{1 + (\omega/k_0 v_1)^2}\left[1 + \frac{v_1}{v_0}\left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right] E_s R_s,$$

$$E_s = \left(\mu \frac{v_1^2}{c_1^2} + 1 + \frac{\omega}{a_s}\right)\frac{F_1}{v_1 a_s} - \frac{F_s}{c_2^2}, \tag{7}$$

$$F_s = \frac{1-\alpha}{2\alpha}\left(h_2 - \frac{v_0}{v_2}\right)\left\{\frac{k_0}{a_s}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right] - \right.$$

$$\left. - \frac{\omega}{k_0 v_1}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)\left(\frac{2\omega}{a_s}\frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_1^2}{c_1^2}\right)\right\} -$$

$$- \frac{k_0}{2(v_2 q_2 - \omega)}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right]\left\{\frac{c_2^2}{\gamma_2 v_1^2}\left(h_2 + \frac{p_1}{p_2}\right)\left[\left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)\frac{2\omega}{a_s} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \left(2 - \frac{v_1}{v_2}\right)\left(1 - \frac{v_1^2}{c_1^2}\right)\right] + \left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)\left(1 - \frac{v_1^2}{c_1^2}\right)\right\},$$

$$R_s = e^{i a_s \tau} - 1, \quad a_s = v_1 k_s - \omega, \quad s = 2, 3;$$

$$E = i\omega\tau\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0}\right)\left[\frac{v_0 - v_1}{1 + (\omega/k_0 v_1)^2} + \frac{2 v_1 N}{1-\delta}\left(\frac{v_1^2}{c_1^2} - \delta\right)\right] F_1 + F_0,$$

$$F_0 = \frac{k_0}{\gamma_2}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_0}\right)\left(h_2 + \frac{p_0}{p_2}\right)\left\{\frac{\omega}{v_2 q_2 - \omega}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right] + \frac{1-\alpha}{2}\left[\frac{v_0}{v_2} + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right]\right\},$$

$$F_1 = \frac{k_0}{\gamma_2}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)\left\{\frac{\omega}{v_2 q_2 - \omega}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right]\left(h_2 + \frac{p_1}{p_2}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{h_2 + 1}{2}\left(1 - \frac{v_2^2}{c_2^2}\right)\left[\frac{v_1}{v_2} + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right]\right\}, \tag{8}$$

$$h_1 = \frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 - 1}, \quad h_2 = \frac{\gamma_2 + 1}{\gamma_2 - 1}, \quad \mu = \gamma_1 M + (\gamma_1 - 1) N,$$

$$\delta = -j^2\left(\frac{\partial V_1}{\partial p_1}\right)_H = \frac{c_0^2}{v_0^2}, \quad \alpha = -j^2\left(\frac{\partial V_2}{\partial p_2}\right)_H = j^2 \frac{h_2 V_2 - V_0}{h_2 p_2 + p_0},$$

$$V_0 = 1/\rho_0, \quad V_1 = 1/\rho_1, \quad V_2 = 1/\rho_2, \quad j = \rho_0 v_0.$$

В случае, когда зона реакции мала по сравнению с длиной волны возмущения ($k_0 L \ll 1$), положив $\tau = 0$, вместо (6) получим

$$\frac{\omega}{v_2 q_2 - \omega}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right] + \frac{1-\alpha}{2}\left[\frac{v_0}{v_2} + \left(\frac{\omega}{k_0 v_2}\right)^2\right] = 0. \tag{9}$$

Рассматривая случай очень широкой зоны реакции ($k_0 L \gg 1$), заметим, что при отыскании условий, приводящих к неустойчивости, мы считаем, что $\operatorname{Im}\omega > 0$. При этом функции $\exp[i(k_2 x + k_0 y - \omega t)]$ и $\exp[i(k_3 x + k_0 y - \omega t)]$ соответственно спадают и возрастают экспоненциально с ростом координаты x. Поэтому при $k_0 L \gg 1$ имеем $|R_3| \gg |R_2|$ и $|D_3| \gg |D_2|$. Вместо (6) получаем $G_2 = 0$, т. е.

$$\frac{\omega}{v_1 k_2 - \omega}\left[1 + \left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right] + \frac{1-\delta}{2}\left[\frac{v_0}{v_1} + \left(\frac{\omega}{k_0 v_1}\right)^2\right] = 0. \tag{10}$$

По своей форме (9) и (10) совпадают с характеристическим уравнением, которое получил С. П. Дьяков ([1]). Используя его результаты, найдем, что в двух рассмотренных предельных случаях д. в. устойчива. Неустойчивость же может проявиться лишь при $k_0 L \sim 1$, что, впрочем, очевидно.

Пусть $\omega = 0$ при $k_0 = \varkappa$. Можно показать, что $\varkappa$ будет вещественным при условии

$$\mu\left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)\frac{v_1^2}{c_1^2} > 2 - \frac{v_2}{v_1} + \left[2\frac{v_2}{v_1} - 1 + (\gamma_2 - 1)\left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)\frac{v_2^2}{c_2^2}\right]\sqrt{\frac{1 - v_1^2/c_1^2}{1 - v_2^2/c_2^2}}. \tag{11}$$

Если теперь в уравнении (6) сделать разложение по степеням ω и $k_0 - \varkappa$, то в окрестности точки $k_0 = \varkappa$ величина $\Omega = -i\omega$ будет положительной. Таким образом, условие (11) является достаточным для того, чтобы пересжатая д. в. была неустойчива.

Рассмотрим д. в. в режиме Чепмана — Жуге: $v_2 = c_2$. Для простоты будем считать что $p_0 = 0$; $\gamma_1 = \gamma_2 = (h+1)/(h-1)$. Тогда уравнение (6) примет вид

$$^1/_2 w(u_2 - u_3)B + \Phi_2\Psi_2 R_2 - \Phi_3\Psi_3 R_3 = 0, \tag{12}$$

где

$$B = h - \frac{(h-1)(h+2)}{h+1}\left(\frac{h^2-1}{1-w^2} + 2N\right)w\xi,$$

$$\Phi_s = w(u_s - w) - \frac{h+1}{2h}(h - w^2),$$

$$\Psi_s = (h-1)(h+2)\left(\frac{\mu}{h+1} + 2 + \frac{w}{u_s - w}\right)\frac{w}{u_s - w} + h(h+1), \tag{13}$$

$$R_s = e^{-\xi(u_s - w)} - 1, \quad s = 2, 3, \quad w = \Omega/k_0 v_1, \quad \xi = k_0 v_1 \tau,$$

$$u_{2,3} = [-w \pm \sqrt{(h+1)(h+w^2)}]/h$$

Обозначим через $F(w)$ левую часть уравнения (12), тогда $F(0) > 0$, $F(1)$ ограничена. При $w \to +\infty$ $R_3 \gg R_2 \gg 1$, поэтому, если

$$\mu > (h+3)(h+1+\sqrt{h+1})/(h-1)(h+2), \tag{14}$$

то $F(+\infty) < 0$, т. е. уравнение (12) будет иметь корень $w > 0$. Таким образом, условие (14) является достаточным для неустойчивости д. в. в режиме Чепмана — Жуге. Заметим, что в примере, приведенном в ([2]), условие (14) приводит к неравенству $4{,}80 > 2{,}17$. Таким образом, в указанном случае д. в. неустойчива, что подтверждает выводы К. И. Щелкина.

Для более детального исследования характеристического уравнения (6) необходимы численные методы. Эта задача облегчается тем, что уравнение (6) может быть разрешено относительно параметра N (или M). Тогда, изменяя комплексное число ω вдоль некоторого контура, следует искать такое его значение, при котором $N(\omega)$ станет вещественным (положительным).

В заключение приношу благодарность акад. Я. Б. Зельдовичу за предложение темы и постоянный интерес к работе.

Поступило
28 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеец, Теория детонации, М., 1955. [2] К. И. Щелкин, ЖЭТФ, **36**, в. 2 (1959). [3] Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин, К. И. Щелкин, Изв. АН СССР, Энергетика и автоматика, в. 6 (1959). [4] С. П. Дьяков, ЖЭТФ, **27**, в. 3 (19) (1954).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КРАВЦОВ и А. Ф. ЕРМОЛОВА

СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЦИНКА И АМАЛЬГАМИРОВАННОГО ЦИНКА В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕМЕННЫЕ КОЛИЧЕСТВА ИОНОВ ЦИНКА И ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 VII 1960)

Величина электродного потенциала, устанавливающаяся на границе раздела металл — раствор в отсутствие внешнего поляризующего тока, определяется электродными процессами, протекающими на рассматриваемом электроде ([1,2]). А. Н. Фрумкиным ([1]) было показано, что при саморастворении (с выделением водорода) в кислых электролитах металлов, в зависимости от соотношения скоростей электродных процессов, протекающих на растворяющемся металле, могут реализоваться как практически равновесные, так и существенно неравновесные потенциалы. Типичными представителями металлов, растворяющихся в кислых растворах при неравновесных потенциалах, являются железо ([3]) и никель ([4]). Их стационарные потенциалы линейно зависят от логарифма концентрации ионов водорода в растворе и не зависят от концентрации одноименных ионов. В отличие от железа и никеля, такие металлы, как свинец ([5]) и кадмий ([6]), растворяются в кислых электролитах при практически равновесных потенциалах. Различие в поведении перечисленных металлов определяется тем, что в случае саморастворения металлов первой группы катодный процесс протекает в основном за счет разряда ионов водорода, а в случае металлов второй группы главным образом за счет разряда одноименных ионов металла ([1,2,7]).

В настоящей работе на примере цинкового и амальгамированного цинкового электродов был изучен случай, когда в катодном процессе участвуют соизмеримые количества ионов водорода и металла. Согласно имеющимся в литературе данным ([8,9]), растворение цинка в растворах H_2SO_4 и HCl происходит при существенно неравновесном потенциале. Можно было предполагать, что уменьшение концентрации кислоты и увеличение концентрации ионов цинка в растворе позволит осуществить переход от неравновесных к практически равновесным потенциалам цинка. В связи с этим в качестве электролита использовался сульфат натрия, содержавший переменные количества H_2SO_4 и $ZnSO_4$. Суммарная концентрация $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ поддерживалась постоянной (1N). В качестве материала для электродов использовался поликристаллический цинк, содержавший $1 \cdot 10^{-4}$% примесей*. Соли дважды перекристаллизовывались и прокаливались, кислота и вода дважды перегонялись. Измерения проводились в атмосфере очищенного водорода при 25°. Потенциалы электродов, приводимые в статье, отнесены к нулю водородной шкалы.

На рис. 1 приведены кривые $\varphi_0' - \lg[Zn^{++}]$, характеризующие зависимость стационарного потенциала цинкового электрода от концентрации ионов цинка в растворе при различных концентрациях H_2SO_4. Концентрация $[Zn^{++}]$ выражена в нормальностях. Кривые на рис. 1 построены

* Поверхность электродов перед опытами обрабатывалась HNO_3, а затем промывалась водой.

на основании средних значений потенциалов, наблюдавшихся в растворах, перемешивавшихся водородом. Погрешности при определении потенциалов цинка составляли 0,5 — 1 мв в случае $[H_2SO_4] \lesssim 10^{-3}\,N$ и 3 — 5 мв в случае $[H_2SO_4] \simeq 10^{-2} - 10^{-1}\,N$. Из рис. 1 видно, что при $[H_2SO_4] = 10^{-4}\,N$ в интервале концентраций $[Zn^{++}]$ от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}\,N$ между φ_0' и $\lg[Zn^{++}]$ наблюдается линейная зависимость, отвечающая уравнению Нернста (кривая *1*). Угловой коэффициент прямолинейного участка кривой *1* на рис. 1 равен 29 мв, т. е. в пределах погрешностей совпадает с теоретическим значением. С увеличением кислотности раствора

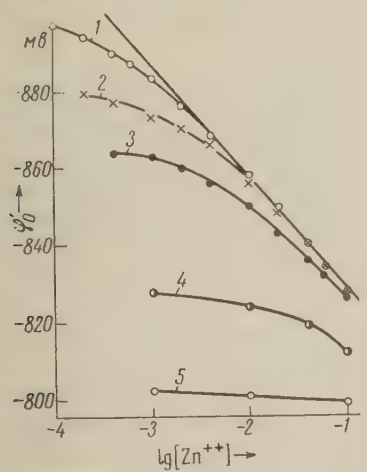


Рис. 1. Стационарные потенциалы цинка при различных концентрациях H_2SO_4: *1* — $10^{-4}N$; *2* — $5 \cdot 10^{-4}\,N$; *3* — $10^{-3}\,N$; *4* — $10^{-2}\,N$; *5* — $10^{-1}\,N$

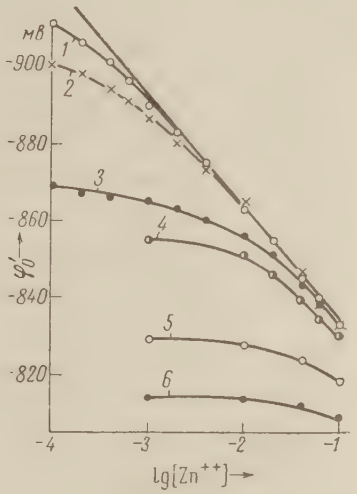


Рис. 2. Стационарные потенциалы амальгамированного цинка при различных концентрациях H_2SO_4: *1* — $10^{-3}\,N$; *2* — $10^{-2}\,N$; *3* — $10^{-1}\,N$; *4* — $2 \cdot 10^{-2}\,N$; *5* — $5 \cdot 10^{-1}\,N$; *6* — $1\,N$

кривые $\varphi_0' - \lg[Zn^{++}]$ все более резко отклоняются от прямолинейной зависимости. В растворе $0{,}1\,N\,H_2SO_4 + 0{,}9\,N\,Na_2SO_4$ потенциал цинка практически не зависит от концентрации ионов цинка в растворе.

Из рис. 2 видно, что в случае амальгамированного цинка прямолинейная зависимость $\varphi_0' - \lg[Zn^{++}]$, отвечающая уравнению Нернста, сохраняется при гораздо больших концентрациях H_2SO_4, чем в случае цинка.

Таблица 1

Стационарные потенциалы φ_0' цинка и амальгамированного цинка в растворах, не содержавших добавок $ZnSO_4$

$[H_2SO_4]$, *N* / pH		10^{-4} 4,85	10^{-3} 3,84	10^{-2} 2,81	10^{-1} 1,74	$2 \cdot 10^{-1}$ 1,44	$5 \cdot 10^{-1}$ 0,67	1,0 0,36
φ_0' (вольт)	Zn	0,897	—0,864	—0,832	—0,805	—	—	—0,774
	Zn(Hg)	—	—0,915	—0,903	—0,870	—0,858	—0,829	—0,814

В табл. 1 приведены средние значения стационарных потенциалов цинка и амальгамированного цинка φ_0', наблюдавшихся в растворах с различными pH в отсутствие добавок сульфата цинка (электролиты перемешивались водородом).

Кривая $\varphi_0' - pH$, построенная для цинкового электрода на основании данных табл. 1, имеет прямолинейный участок с угловым коэффициентом

28 мв, что согласуется с данными А. Л. Ротиняна, Н. П. Федотьева и Ли Ун Сока [9], получивших для цинка в растворах 0,01—5 $N H_2SO_4$ $\partial\varphi_0'/\partial$ pH = =25—30 мв. В случае амальгамированного цинка линейный участок кривой φ_0' — pH был менее резко выражен.

Увеличение степени отклонения кривых φ_0' — lg $[Zn^{++}]$ от уравнения Нернста, наблюдавшееся с ростом кислотности раствора (рис. 1 и 2), связано, очевидно, с увеличением доли участия в катодном процессе ионов водорода. При стационарном потенциале φ_0' скорость катодного процесса разряда ионов водорода будет компенсироваться разностью между величинами скоростей анодного и катодного процессов, протекающих с участием атомов и ионов цинка*:

$$k_1 [H^+]_s e^{-\alpha F\varphi_0'/RT} = k_2' e^{\beta_1 F\varphi_0'/RT} - k_2 [Zn^{++}]_s e^{-\alpha_1 F\varphi_0'/RT}. \qquad (1)$$

В уравнении (1) $[H^+]_s$ и $[Zn^{++}]_s$ — концентрации ионов водорода и цинка у поверхности электрода, которые при саморастворении, вообще говоря, будут отличаться от таковых ($[H^+]_0$ и $[Zn^{++}]_0$) в толще раствора. Ради упрощения примем, что $[H^+]_s = [H^+]_0$ и $[Zn^{++}]_s = [Zn^{++}]_0$. Это условие будет выполняться тем лучше, чем меньше скорость саморастворения электрода и чем интенсивнее перемешивается электролит.

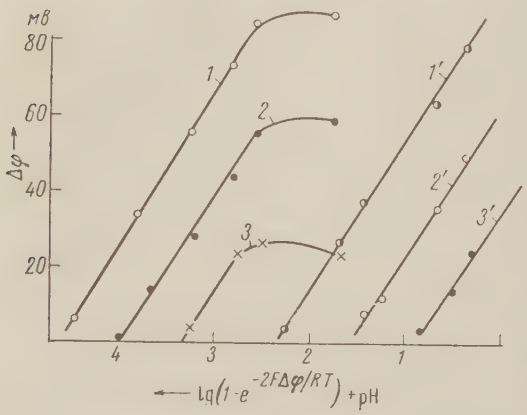


Рис. 3. Кривые *1—3* — цинк, кривые *1′ — 3′* — амальгамированный цинк при различных концентрациях $ZnSO_4$: *1*, *1′* — 10^{-3} *N*; *2*, *2′* — 10^{-2} *N*; *3*, *3′* — 10^{-1} *N*

Стационарный потенциал φ_0' будет лежать положительней равновесного потенциала φ_0 на величину $\Delta\varphi = \varphi_0' - \varphi_0$. Если скорость катодного процесса разряда ионов водорода при равновесном потенциале φ_0 и концентрации $[H^+]_0 = 1$ обозначить через I_0', то после подстановки в уравнение (1) значения $\varphi_0' = \varphi_0 + \Delta\varphi$ получим

$$I_0' [H^+]_0 e^{-\alpha F\Delta\varphi/RT} = i_0 (e^{\beta_1 F\Delta\varphi/RT} - e^{-\alpha_1 F\Delta\varphi/RT}), \qquad (2)$$

где i_0 — ток обмена, отвечающий данной концентрации ионов цинка $[Zn^{++}]_0$ в растворе. Решив уравнение (2) относительно $\Delta\varphi$, получим:

$$\Delta\varphi = a + k [\lg (1 - e^{-2F\Delta\varphi/RT}) + pH], \qquad (3)$$

где

$$a = -\frac{2{,}3RT}{E(\alpha+\beta_1)} \lg \frac{i_0 f_{H^+}}{I_0'}, \quad k = \frac{2{,}3RT}{F(\alpha+\beta_1)}. \qquad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что величина a будет постоянной при $[Zn^{++}] =$ = const и f_{H^+} = const.

О степени справедливости принятого при выводе уравнения (3) предположения об отсутствии концентрационных изменений в приэлектродном слое раствора можно судить на основании влияния перемешивания раствора на величину электродного потенциала. Проведенные с амальгамированным цинком опыты показали, что переход от перемешивания раствора водородом к перемешиванию магнитной мешалкой практически не изменяет величины

* В уравнении (1), в соответствии с работами [10], принята нормировка $\alpha_1 + \beta_1 = 2$. Предполагается постоянство коэффициентов активности ионов и ψ_1-потенциала.

потенциала электрода*, что подтверждает указанное предположение. Аналогичные измерения с цинковым электродом показали, что переход к более интенсивному перемешиванию сдвигает потенциал цинкового электрода в положительную сторону на величины, достигавшие 10 мв (см. табл. 2). Подобное влияние перемешивания электролита в системе $Zn/ZnSO_4$ наблюдали и другие авторы ([11]), объяснявшие его концентрационной поляризацией по ионам водорода. В связи со сказанным выше экспериментальная проверка уравнения (3) проводилась с учетом сдвигов потенциала $\Delta\varphi_п$.

Таблица 2

Сдвиги потенциала цинкового электрода $\Delta\varphi_п$ (мв), наблюдавшиеся под влиянием перемешивания *

$[ZnSO_4]$, N	$[H_2SO_4]$, N					
	10^{-4}	10^{-3}	$4\cdot10^{-3}$	10^{-2}	$2\cdot10^{-2}$	10^{-1}
10^{-3}	2,0	4,5	8,0	9,5	9,0	0,5
10^{-2}	1,0	4,0	6,5	10,0	8,5	0,5
10^{-1}	0	1,5	8,0	9,5	5,0	0,5

* Дальнейшее увеличение интенсивности перемешивания раствора не изменяло величины $\Delta\varphi_п$.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные в основном хорошо подчиняются уравнению (3), выведенному на основании теории замедленного разряда. Существенные отклонения от прямолинейной зависимости наблюдаются лишь в случае саморастворения цинкового электрода в наиболее кислом из исследовавшихся электролитов (0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N Na_2SO_4). Возможной причиной указанных отклонений являлась активация поверхности твердого цинкового электрода при значительной скорости его саморастворения. В пользу этого объяснения говорит отсутствие подобного эффекта в случае амальгамированного цинка.

Прямолинейные участки кривых *1—3* на рис. 3, в соответствии с уравнением (3), имеют практически одинаковые угловые коэффициенты k=40 мв**. На основании уравнения (4) для цинкового электрода получаем $\alpha + \beta = 1{,}47$. Используя значение $\alpha = 0{,}5$, полученное для цинкового катода в работе ([9]), получаем $\beta_1 = 0{,}97$, что согласуется со значением $\beta_1 = 0{,}92$, полученным в работе ([12]) из анодных осциллограмм (b_A = 64 мв). Прямые *1′ — 3′* на рис. 3 имеют угловой коэффициент k = 37 мв.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
9 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, **1**, М.,1940. [2] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. [3] S. Bodforss, Zs. phys. Chem., A, **160**, 141 (1932); И. Л. Розенфельд, ЖФХ, **25**, 732 (1951). [4] Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН, **33**, 446, 451 (1941). [5] З. А. Иофа, ЖФХ, **19**, 117 (1945). [6] Я. В. Дурдин, С. А. Николаева, Вестн. ЛГУ, № 5, 163 (1955); В. И. Кравцов, И. С. Логинова, ЖФХ, **31**, 2438 (1957). [7] Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **25**, 1248 (1951). [8] К. А. Дворкин, Я. В. Дурдин, Вестн. ЛГУ, № 4, 69 (1958). [9] А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев, Ли Ун Сок, ЖФХ, **31**, 1294 (1957). [10] В. В. Лосев, А. М. Хопин, Тр. 4-го совещ. по электрохим. М., 1959, стр. 116; Г. М. Будов, В. В. Лосев, ДАН, **122**, 90 (1958). [11] S. Procopiu, Zs. Phys. Chem., **154**, 322 (1931); C. G. Fink, H. B. Linford, Electrochem. Soc., **72**, № 9, 147 (1937). [12] В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, В. А. Юза, ЖФХ, **13**, 805 (1939).

* Небольшие сдвиги потенциала амальгамированного цинка в отрицательную сторону, не превышавшие 1—2 мв, обусловливались, по-видимому, небольшим увеличением концентрации ионов цинка в приэлектродном слое.

** В растворах, не содержащих ионов цинка, при перемешивании магнитной мешалкой для металлического цинка было получено $d\varphi_0/d\text{pH} = 41$ мв.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РОЗЛОВСКИЙ

УТОЧНЕНИЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ПЛАМЕНИ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 19 VIII 1960)

Теория нормального горения газов Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого ([1,2]) описывает одномерный процесс распространения пламени вдоль координаты x, характеризуемый диффузией одного недостающего исходного компонента и подобием полей концентрации и температуры, уравнением

$$y\,dy/dz + my - \varphi(z) = 0 \qquad (1)$$

при граничных условиях $y(0,1) = 0$, $\varphi(0,1) = 0$. Здесь m — безразмерный параметр, пропорциональный скорости горения; $z = (T_b - T)/(T_b - T_0)$; T — температура в плоскости x; безразмерная переменная $y \sim dT/dx$; индекс b относится к величинам, характеризующим продукты горения, 0 — исходное состояние; $\varphi = \Phi(a, T)/\Phi(a_0, T_b)$; Φ — скорость реакции; a — безразмерная концентрация недостающего компонента смеси в граммах на 1 г смеси; теплоемкость и теплопроводность смеси считаются постоянными.

При решении (1) допускаются две аппроксимации, вызывавшие иногда сомнения в применимости теории при малых значениях энергии активации. Их можно избежать при численном решении (1), однако этот способ не только громоздок, но и затрудняет анализ кинетических закономерностей реакции в пламени, который требует простой аналитической зависимости скорости горения от кинетических параметров.

Экспоненциальный характер зависимости скорости реакции от температуры приводит к образованию острого максимума φ при T близкой к T_b. При некотором значении $z = \beta \ll 1$ можно с необходимой точностью считать $\varphi \approx 0$. Это позволяет вычислить граничные значения

$$m_{\max} = \left[2\int_0^{\beta} \varphi dv(1+\beta)\right]^{1/2} \quad \text{и} \quad m_{\min} = \left[2\int_0^{\beta} \varphi dv\right]^{1/2},$$

между которыми находится значение параметра m, v — переменная интегрирования. Чем меньше значение β, тем уже интервал $m_{\max} - m_{\min}$. В пределе оба значения совпадают, а интегрирование можно распространить на всю область изменения z, считая

$$m = \left[2\int_0^{1} \varphi\, dz\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

Это приближенное выражение, с использованием которого связана первая погрешность, допускаемая теорией, будет тем точнее, чем выше значение энергии активации A. Для выполнения интегрирования (2) экспонента, входящая в выражение для Φ, в дальнейшем разлагается в ряд по методу Д. А. Франк-Каменецкого ([3]), это представляет вторую аппроксимацию.

Принимается, что функция Φ имеет вид

$$\Phi = \text{const} \cdot a^s e^{-A/RT}, \tag{3}$$

где s — порядок реакции по недостающему компоненту ([2]). Однако в кинетическое уравнение должна входить не безразмерная концентрация (парциальное давление), а абсолютная концентрация ρa (ρ — плотность) для учета термического расширения. Это уточнение дает

$$\varphi(z) = \left(z\frac{T_b}{T}\right)^s e^{\varkappa} e^{-\frac{\varkappa}{1-\omega z}} = \frac{e^{\varkappa}}{\omega^s}\left(\frac{1}{1-\omega z} - 1\right)^s e^{-\frac{\varkappa}{1-\omega z}}, \tag{4}$$

где $\varkappa = A/RT_b$, $\omega = (T_b - T_0)/T_b$

Обозначим $1/(1-z\omega) - 1 = p$, при этом

$$\varphi(p) = \frac{1}{\omega^s} p^s e^{-\varkappa p}, \tag{5}$$

$$\int_0^1 \varphi(z)\,dz = \frac{1}{\omega^{s+1}} \int_0^{\omega/(1-\omega)} \frac{p^s e^{-\varkappa p}\,dp}{(1+p)^2} \approx \frac{1}{\omega^{s+1}} \int_0^{\infty} \frac{p^s e^{-\varkappa p}\,dp}{(1+p)^2}, \tag{6}$$

поскольку $\omega/(1-\omega) = (T_b - T_0)/T_0 \gg 1$; $\varkappa \gg 1$.

Учитывая, что $\varphi \neq 0$ только при $z \ll 1$, а значит $p \ll 1$, принимаем $1/(1+p)^2 \approx 1-2p$, откуда

$$\int_0^1 \varphi\,dz \approx \frac{1}{\omega^{s+1}} \int_0^{\infty} p^s (1-2p)\, e^{-\varkappa p}\,dp = \frac{1}{\omega^{s+1}}\left[\Gamma(s+1) - \frac{2}{\varkappa}\Gamma(s+2)\right]. \tag{7}$$

Для целых s

$$\int_0^1 \varphi\,dz = \frac{s!}{(\varkappa\omega)^{s+1}}\left[1 - \frac{2(s+1)}{\varkappa}\right], \tag{8}$$

что во всех существенно важных случаях не будет принципиально отличаться от неуточненного решения $\int_0^1 \varphi\,dz = s!/(\varkappa\omega)^{s+1}$. Уточнение уравнения (3) позволяет выполнить интегрирование без разложения экспоненты, что в основном устраняет одну из аппроксимаций.

Дадим оценку погрешности, допускаемой выражением (2). Введем функцию $y_0(z) > y(z)$, определяемую условием

$$y_0 \frac{dy_0}{dz} = \varphi(z), \quad y_0(z) = \left[2\int_0^z \varphi\,dz\right]^{1/2} \tag{9}$$

Подставляя в (1) вместо y (но не dy/dz) бо́льшую величину y_0, находим

$$dy/dz > \varphi/y_0 - m = dy_0/dz - m = dy_1/dz, \tag{10}$$

$$y_1 = y_0 - mz + C_1, \tag{10'}$$

где C_1 — постоянная интегрирования. При $z = 0$, $y_0 = 0$, т. е. $C_1 = 0$.

Функция $y(z)$ определяет нижнюю искомую границу величины y. Для определения ее верхней границы y_2 заменяем в (1) аналогичным образом y на y_1:

$$dy/dz < \varphi/y_1 - m = dy_2/dz = \varphi/(y_0 - mz) - m. \tag{11}$$

Поскольку в зоне значительных скоростей реакций $mz \ll y_0$, а когда это условие не выполняется, член $\varphi/(y_0 - mz) \approx 0$, справедливо условие $1/(y_0 - mz) \approx 1/y_0 + mz/y_0^2$. Это позволяет вычислить верхнее значение

m — величину $m_{\max}$:

$$\frac{dy_2}{dz} = \frac{dy_0}{dz} + \frac{m}{y_0}\frac{dy_0}{dz}z - m; \qquad (12)$$

интегрирование (12) с учетом условия $y_2(1) = 0$ * дает

$$m_{\max} = \frac{y_0}{1 - \int_0^1 \frac{1}{y_0}\frac{dy_0}{dz}z\,dz} = \frac{y_0}{1 - \int_0^1 \frac{1}{y_0^2}\varphi(z)\,z\,dz} =$$

$$= \left[2\int_0^1 \varphi(v)\,dv\right]^{1/2} \Bigg/ \left[1 - \int_0^1 \frac{\varphi(z)\,z\,dz}{z}\right]. \qquad (13)$$

$$2\int_0^z \varphi(v)\,dv$$

Нижнее значение $m_{\min}$ находим из (10′):

$$m_{\min} = y_0(1) = \left[2\int_0^1 \varphi(z)\,dz\right]^{1/2}. \qquad (14)$$

Для оценки погрешности формулы (14) определим численно величину интеграла $I = \int_0^1 \frac{\varphi(z)\,z\,dz}{z}$ при разумных значениях кинетических пара-

$$2\int_0^z \varphi(v)\,dv$$

метров реакции в пламени **. Используя уравнения (4) и (5), запишем

$$\int_0^z \varphi(v)\,dv = \frac{1}{\omega^{s+1}}\int_0^{z\omega/(1-z\omega)} \frac{p^s e^{-\varkappa p}\,dp}{(1+p)^2} \approx \frac{1}{\omega^{s+1}}\int_0^{z\omega} p^s e^{-\varkappa p}dp. \qquad (15)$$

Заметим, что погрешность здесь допускается не в показателе экспоненты.

При $s = 1$

$$I = \frac{\varkappa\omega^2 e^{\varkappa}}{2}\int_0^1 \frac{z^2 e^{-\varkappa/(1-z\omega)}\,dz}{[1-(1+z\omega)\,e^{-\varkappa\omega z}]\,(1-z\omega)} \approx \frac{\varkappa\omega^2}{2}\int_0^1 \frac{z^2 dz}{e^{\varkappa\omega z} - 1 - \omega z}; \qquad (16)$$

при $s = 2$

$$I = \frac{\varkappa\omega^3 e^{\varkappa}}{2}\int_0^1 \frac{z^3 e^{-\varkappa/(1-\omega z)}\,dz}{(1-z\omega)^2\,[2/\varkappa^2 - e^{-\varkappa\omega z}\,(2/\varkappa^2 + 2\omega z/\varkappa + \omega^2 z^2)]} \approx$$

$$\approx \frac{\varkappa\omega^3}{2}\int_0^1 \frac{z^3 dz}{\frac{2}{\varkappa^2}(e^{\varkappa\omega z} - 1) - \frac{2\omega z}{\varkappa} - \omega^2 z^2} \qquad (17)$$

Таблица 1

$\varkappa$	$\omega=1$		$\omega=0{,}85$	
	$s=1$	$s=2$	$s=1$	$s=2$
5	0,425	0,763	0,478	0,845
10	0,226	0,423	0,264	0,494
20	0,111	0,214	—	—

Результаты вычислений величины I, приведенные в табл. 1, показывают, что в случае, когда порядок реакции по недостающему компоненту не превосходит первого, применение приближенной теории не связано со значительными ошибками вплоть до $\varkappa = 10 \div 7$. Различие $m_{\min}$ и $m_{\max}$ при этом не превосходит 25%. Таким образом не только описание зависимости скорости пламени от изменения температуры горения, давления и состава, но и вычисление абсолютных значений u_n, как правило, можно

* Приближенные решения y_1 и y_2 должны удовлетворять граничным условиям функции y, что осуществляется при соответствующем подборе значений m.

** Величина I характеризует значение z, при котором может производиться «отрезание» функции φ без существенной погрешности для определения параметра m.

выполнять по формулам приближенной теории. Лишь при $s = 2$ она дает заметную погрешность уже при $\varkappa = 10$, и для вычисления абсолютных значений u_n здесь следует применять численное интегрирование. Однако $s = 2$ осуществляется, по-видимому, чрезвычайно редко, например в пламени распада гидразина ([4]).

Поскольку уточнение (8) уменьшает значение $m_{\min}$, а истинное значение $m > m_{\min}$, принимая $m = s!/(\varkappa\omega)^{s+1}$, мы допускаем две погрешности разных знаков, частично компенсирующие друг друга. Для иллюстрации роли этого обстоятельства в табл. 2 сопоставлены значения m ряда реальных горючих систем ($T_0 = 293°$ K, $s = 1$), найденные при точном решении уравнения (1) путем численного интегрирования, с приближенными значениями $m_0 = s!/(\varkappa\omega)^{s+1}$.

Для хлороводородных смесей $a/a_0 = z/\vartheta$ (см. ([2])), где ϑ — отношение коэффициента диффузии к температуропроводности, которое было вычислено методами теории ([5]). Из табл. 2 следует, что фактическая по-

Таблица 2

Горючая система	T_b, °K	A, ккал/моль	$\varkappa$	ω	m_0	m
16% CO + 84% воздуха	1670	40	12,1	0,825	0,1415	0,1396
33,8% CO + 20,9% O_2 + + 45,3% N_2	2535	40	7,94	0,884	0,2013	0,1715
70% Cl_2 + 30% H_2	1596	34,6	11,2	0,816	0,05663	0,05561
N_2O (распад)	1860	52,5	14,2	0,842	0,1179	0,1150

грешность приближенной теории в рассмотренных случаях не превосходит 17%. Учет зависимости теплопроводности смеси от температуры также несколько уменьшает погрешность приближенной формулы. При осуществлении подобия полей температуры и концентрации

$$\frac{d}{dx}\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx} - u\rho\frac{dH}{dx} + h\Phi = 0, \qquad (18)$$

где λ — теплопроводность, c — теплоемкость смеси, h — тепловой эффект реакции, $H = \int_0^T c\,dT$. Подстановка $\frac{\lambda}{c}\frac{dH}{dx} = n$ дает

$$n\frac{dn}{dz} + u\rho(H_b - H_0)n - h(H_b - H_0)\frac{\lambda}{c}\Phi = 0. \qquad (19)$$

Это уравнение отличается от (1) (в котором φ определяется выражением (4)) более сильной температурной зависимостью свободного члена, что эквивалентно увеличению эффективного значения параметра $\varkappa$.

Выражаю благодарность акад. Я. Б. Зельдовичу за ценные советы.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза

Поступило 1 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, 100 (1938); ДАН, 19, 693 (1938). [2] Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 22, 27 (1948). [3] Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 18, 511 (1938). [4] R. C. Murray, A. R. Hall, Trans. Farad. Soc., 47, 743 (1951); G. K. Adams, G. W. Stocks, IV Symp. on Combustion, 1953, p. 239; P. Gray, J. C. Lee, H. A. Leach, D. C. Taylor, VI Symp. on Combustion, 1958, p. 255. [5] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of Gases and Liquides, N. Y., 1954; C. F. Curtiss, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 17, 550 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. И. ТУРЬЯН и А. И. ЦИНМАН

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧИ НА КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА НИКЕЛЕВОМ АНОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 IX 1960)

Данные ([1], [2]) о влиянии концентрации щелочи $[OH^-]$ на кислородное перенапряжение η на гладком Ni-аноде противоречивы и охватывают только низкие плотности тока i. Замечание в дискуссии ([3]) об изменении η с изменением природы щелочи: $K^+ < Na^+ < Li^+$ не содержит других подробностей.

Условия нашего эксперимента* аналогичны ([4]), за исключением отсутствия в нашей работе вращения электрода ($i \leqslant 1$ а/см^2) и использования для более точного учета омического падения напряжения нескольких электролитических ключей ([5]), отверстия которых находились на разном расстоянии от поверхности электрода (гальванический Ni на Pt-проволоке). Было установлено, что зависимость потенциала от этого расстояния при $i = const$ прямая. Это облегчало экстраполяцию к нулевому расстоянию. Подобная зависимость несколько отличалась от рассмотренной в ([6]).

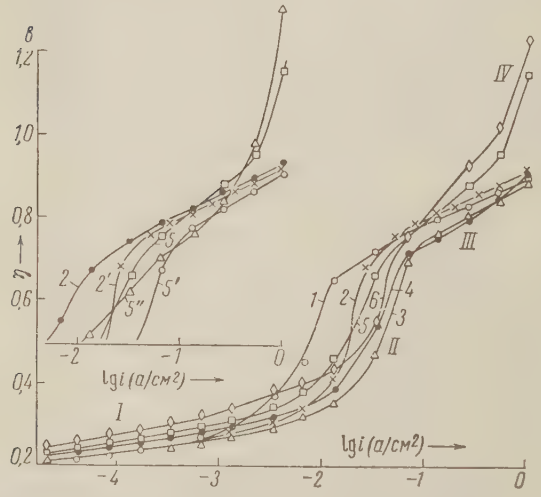


Рис. 1. Кривые $\eta - \lg i$ в KOH. *1* — 7,5 *M*; *2* — 5,0 *M*; *2′* — то же, 48 час.; *3* — 3,7 *M*; *4* — 2,2 *M*; *5* — 1,3 *M*; *5′* — то же, 12 час.; *5″* — то же, 48 час.; *6* — 0,6 *M*

Исследование проведено при 25° в тщательно очищенных KOH, NaOH и LiOH. Кривые $\eta - \lg i$, соответствующие установившимся во времени потенциалам, снимались от бóльших i к меньшим после 24-часовой анодной поляризации током $i = 1$ а/см^2. В концентрированной щелочи (2,5 –7,5 *M*) этого времени достаточно для достижения $\eta = const$, а в разбавленных растворах ($[OH^-] \leqslant 1M$), особенно в KOH, при больших i (~ 1 а/см^2) наблюдался дальнейший рост η во времени (рис. 1).

На кривых $\eta - \lg i$ в KOH и NaOH (рис. 1 и 2) при $[OH^-] = 2{,}0$—$9{,}5$ *M* имеются три участка: *I* — линейный пологий при $i \cong 10^{-5}$—10^{-3} а/см^2; *II* — крутой при $i \cong 10^{-3}$—10^{-1} а/см^2; *III* — линейный вновь пологий при $i > 10^{-1}$ а/см^2.

Таким образом, наличие у Ni-анода волнообразной поляризационной кривой ([4, 7–11, 15]) подтверждается также исследованием в щелочи различной

* В экспериментальной части работы принимала участие Л. Ф. Гущина

природы и концентрации, и тот факт, что в ([2]) было замечено только два участка *I* и *II*, объясняется использованием в ([2]) более низких *i*.

Согласно ([7–9]) для растворов KOH на участке *I* лимитирующая стадия

$$Ni_2O_3 + 2OH_{адс} \rightarrow 2NiO_2(Ni_2O_4) + H_2O \qquad (1)$$

либо

$$2OH_{адс} \rightarrow H_2O + O_{адс}$$

с кинетическим уравнением

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i, \qquad (2)$$

а на участке *III*

$$OH^- - e \rightarrow OH_{адс} \qquad (3)$$

с кинетическим уравнением ([12])

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [OH^-] - \psi_1 \frac{1-\alpha}{\alpha}. \qquad (4)$$

Влияние природы щелочи на η в области i участков *I* и *III* видно из рис. 1—3; при больших $[OH^-]$ (2—7,5 *M*) η растет в направлении $K^+ < Na^+ < Li^+$, что согласуется с ([3]), а при более низких $[OH^-]$ картина меняется: $Na^+ < K^+ < Li^+$. То, что характер влияния природы катиона щелочи одинаков для участков *I* и *III* и противоположен наблюдавшемуся на Pt-аноде ([13]), подтверждает мнение ([3]) о невозможности объяснить рассматриваемый эффект только влиянием катиона на строение двойного электрического слоя. Вероятнее всего превалирующее значение для Ni-анода имеет изменение каталитических свойств поверхности анода за счет внедрения в решетку окислов ионов щелочного металла ([3]).

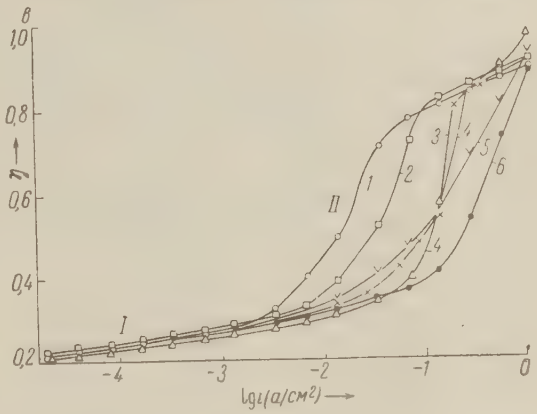


Рис. 2. Кривые $\eta - \lg i$ в NaOH. *1* — 9,5 *M*; *2* — 7,5 *M*; *3* — 5,0 *M*; *4* — 2,5 *M*; *5* — 1,0 *M*; *6* — 0,4 *M*

С изменением концентрации и природы катиона щелочи, приводящим к различному действию при внедрении катионов в решетку окислов, длина участка *III* (полное покрытие NiO_2 ([14])) растет в направлении $Na^+ < K^+ < Li^+$, так что в LiOH вплоть до $i = 1 \cdot 10^{-5}$ а/см² уже нельзя заметить участка *I* (рис. 3). С уменьшением $[OH^-]$ и увеличением времени предварительной поляризации участок *III* сокращается до полного исчезновения (NaOH, рис. 2) и появляется (KOH, LiOH, рис. 1 и 3) новый участок IV, который наблюдался также в 7,5 *M* KOH, но при бо́льших i ([1]).

Зависимость длины участка *III* от состава электролита, применявшегося при никелировании ([15]), также объясняется, на наш взгляд, различием каталитических свойств поверхности анода. Авторы ([15]) объяснили этот эффект изменением величины истинной поверхности, однако, как видно из данных ([15]), для этого потребовалось бы изменение истинной поверхности в 10—100 раз, что вряд ли возможно.

В пользу предположения о внедрении катиона щелочи в решетку окислов говорит также наблюдавшийся нами медленный рост η при i = const после добавки к раствору KOH некоторого количества LiOH.

Из рис. 3 видно, что эффект повышения η в LiOH по сравнению с NaOH или KOH значителен только при $10^{-3} < i < 10^{-2} \div 10^{-1}$ а/см². Отсюда, как нам кажется, следует, что при заряде щелочного аккумулятора током

$i > 10^{-1}$ а/см² (кв. сантиметр истинной поверхности) влияние добавки LiOH на емкость аккумулятора должно быть незначительным.

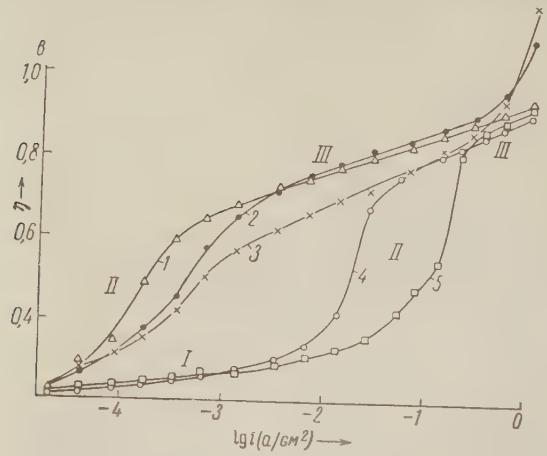


Рис. 3. Кривые η — lg i в LiOH, KOH и NaOH. *1* — 5 *M* LiOH; *2* — 2,5 *M* LiOH; *3* — 0,5 *M* LiOH; *4* — 5 *M* KOH; *5* — 5 *M* NaOH

Зависимость η от $[OH^-]$ представлена на рис. 4. Предполагая, что изменение каталитических свойств поверхности анода с изменением концентрации катиона в растворе протекает медленно за счет медленного прохождения вторичных процессов изменения концентрации и структуры окислов, для возможно полного устранения этого эффекта при изучении зависимости η — $[OH^-]$ мы применили быстрое разбавление щелочи водой при i = const без отключения тока. Перед началом этих измерений достигалось η = const в концентрированной щелочи.

Из рис. 4 следует полная независимость η от $[OH^-]$ в NaOH на участках *I* и *III*. Каталитическое влияние иона Na^+ при низких i, по-видимому, так невелико, что этот же вывод следует и из кривых η — lg i (рис. 2 и 4)*.

В KOH (рис. 4) для участков *I* и *III* зависимость η — lg$[OH^-]$ — прямая с угловым коэффициентом —0,012÷0,015 (рис. 4), а в LiOH для участка *III* — угловой коэффициент 0,010 (рис. 4).

Мы полагаем, что незначительное влияние $[OH^-]$ на η в KOH и LiOH целиком связано с изменением каталитической активности поверхности анода с изменением $[K^+]$ или $[Li^+]$ и что и в KOH и в LiOH η на участках *I* и *III* не зависит от $[OH^-]$. Эти данные в KOH для участка *I* согласуются с ([2]) и не согласуются с ([1]).

Угловой коэффициент η — lg i участка *I* 0,032—0,047 (7,5—0,6 *M* KOH) и 0,030—0,031 (9,5—0,4 *M* NaOH) и независимость η от $[OH^-]$ подтверждают выбранную ([7-9]) лимитирующую стадию (1).

Угловой коэффициент η —lg i участка *III* 0,090—0,130 соответствует лимитирующей стадии (3), а для объяснения независимости η от $[OH^-]$ следует предположить

$$\psi_1 \cong \text{const} - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \qquad (5)$$

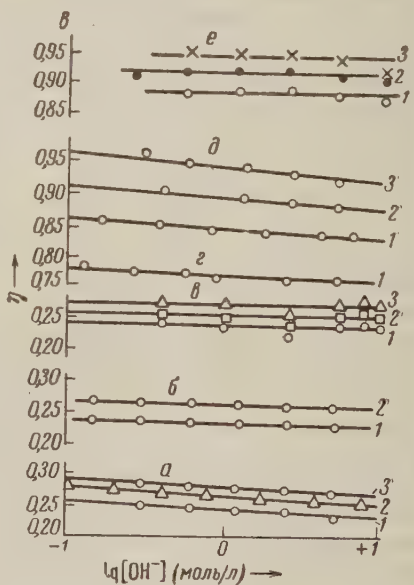


Рис. 4. Кривые η — lg $[OH^-]$. *а* — KOH: *1* — $i = 1 \cdot 10^{-4}$ а/см², *2* — $4 \cdot 10^{-4}$, *3* — $1 \cdot 10^{-3}$; *б* — NaOH: *1* — $i = 7 \cdot 10^{-5}$ а/см², *2* — $7 \cdot 10^{-4}$; *в* — NaOH из кривых η — lg i: *1* — $i = 1 \cdot 10^{-4}$ а/см², *2* — $4 \cdot 10^{-4}$, *3* — $1 \cdot 10^{-3}$; *г* — LiOH: *1* — $i = 7 \cdot 10^{-3}$ а/см²; *д* — KOH: *1* — i = 0,16 а/см², *2* — 0,33, *3* — 0,55; *е* — NaOH: *1* — i = 1 — 0,35 а/см², *2* — 0,70, *3* — 1,05

* Для других растворов из кривых η — lg i (рис. 1 и 3) нельзя сделать, как и в ([10]), какого-либо определенного вывода о зависимости η—$[OH^-]$. Причина этого, по-видимому, в том, что при продолжительном снятии кривых η — lg i происходит изменение состояния поверхности анода с изменением концентрации катиона щелочи.

хотя теоретически ([12]) эта зависимость реализуется в случае более разбавленных растворов. Возможно, здесь имеет место специфическая адсорбция OH^--ионов, что также должно смещать ψ_1-потенциал в отрицательную сторону.

Применимость уравнения (4) была также подтверждена для полностью заряженного окисноникелевого электрода, но при условии $\psi = 0$, т. е. имеется существенное различие в поведении этого электрода и исследованного нами гладкого никелевого анода.

Лисичанский филиал
Государственного научно-исследовательского
и проектного института азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, 23, 441 (1949). [2] Л. М. Елина, Т. И. Борисова, Ц. И. Залкинд, ЖФХ, 28, 785 (1954). [3] П. Д. Луковцев, Тр. совещ. по электрохим. АН СССР, 1959, стр. 302. [4] Я. И. Гурьян, И. С. Гольденштейн, ЖПХ, 28, 379 (1956). [5] J. O'M. Bockris, A. M. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145 (1952). [6] Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 10, 486 (1936). [7] Я. И. Турьян, Диссертация, Среднеазиатск. индустр. инст., 1948. [8] В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, ЖФХ, 24, 567 (1950). [9] В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, Тр. Среднеазиатск. политехн. инст., 2, 42, 46 (1950). [10] T. Mine, T. Seiymaa, W. Sakai, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 58, 725 (1955). [11] Я. И. Турьян, ЖФХ, 33, 948 (1959). [12] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952. [13] Т. Эрдей-Груз, И. Шафарик, Тр. Совещ. по электрохим. АН СССР, 1959, стр. 263. [14] И. Я. Турьян, И. С. Городецкий, ДАН, 117, 4, 655 (1957). [15] Г. А. Цыганов, А. М. Мирзакаримов, Узб. хим. журн., 3, 65 (1958). [16] С. А. Гантман, П. Д. Луковцев, Тр. совещ. по электрохим. АН СССР, 1953, стр. 504.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

КРИВЫЕ ТОК—ВРЕМЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ АНИОНОВ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Определение зависимости тока I на растущую каплю от времени t является удобным методом исследования влияния адсорбции на кинетику электродных процессов. До настоящего времени были изучены I—t-кривые процессов восстановления, скорость которых уменьшается при адсорбции нейтральных органических веществ и органических катионов ([1–3])*. Известно, однако, что скорость некоторых реакций резко возрастает при адсорбции катионов. Так, катионы тетрабутиламмоний (ТБА), тетраамиламмоний (ТАА), тетрагексиламмоний (ТГА) и La^{3+} увеличивают скорость восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ ([5,6]). Указанные катионы являются эффективными в таких малых концентрациях C, при которых их количество на поверхности растущей капли определяется диффузией ([8]). Вместе с тем, скорость восстановления анионов на полностью закрытой органическими катионами поверхности в ряде случаев остается настолько большой, что процесс лимитируется диффузией восстанавливающихся частиц к поверхности электрода.

Нами были изучены I — t-кривые при восстановлении анионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на капельном ртутном электроде в присутствии катионов ТБА, ТАА, ТГА, La^{3+} и при восстановлении аниона $PtCl_4^{2-}$ в присутствии катиона ТАА. Измерения I — t-кривых проводились с помощью осциллографического полярографа ЦЛА модели 01 ([9]). Значения потенциалов φ приведены в вольтах по н. к. э.

В растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-3}$ N Na_2SO_4 при $\varphi = -0{,}55$, при котором на I — φ-кривой наблюдается предельный ток диффузии I_d, ток пропорционален $t^{1/6}$. В присутствии различных концентраций $[(C_4H_9)_4N]J$ I — t-кривая при этом потенциале не изменяется. При потенциале минимума I — φ-кривой $\varphi = -1{,}1$ ток пропорционален $t^{2/3}$, т. е. имеет чисто кинетическую природу (рис. 1, *1*). I — t-кривые, измеренные при $\varphi = -1{,}1$ в присутствии различных концентраций ТБА, представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что начальные участки I — t-кривых в присутствии ТБА практически совпадают с кривой, полученной без добавки ТБА. Далее наблюдается резкое возрастание тока при сравнительно небольшом росте времени. Ток достигает значений, превышающих величину предельного тока диффузии, и, пройдя через максимум, начинает падать, приближаясь к I_d. Аналогичные I — t-кривые наблюдаются также при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ в присутствии ТАА, ТГА и La^{3+}. На рис. 2*а* представлена I — t-кривая, измеренная в растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-3}$ N $Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-5}$ N $[(C_6H_{13})_4N]Br$ при $\varphi = -1{,}1$, а

---

* Волковой ([4]) получены I, t-кривые в случае, когда происходит ускорение восстановления адсорбирующимся веществом. Однако эффект ускорения изученных ею реакций выражен сравнительно слабо.

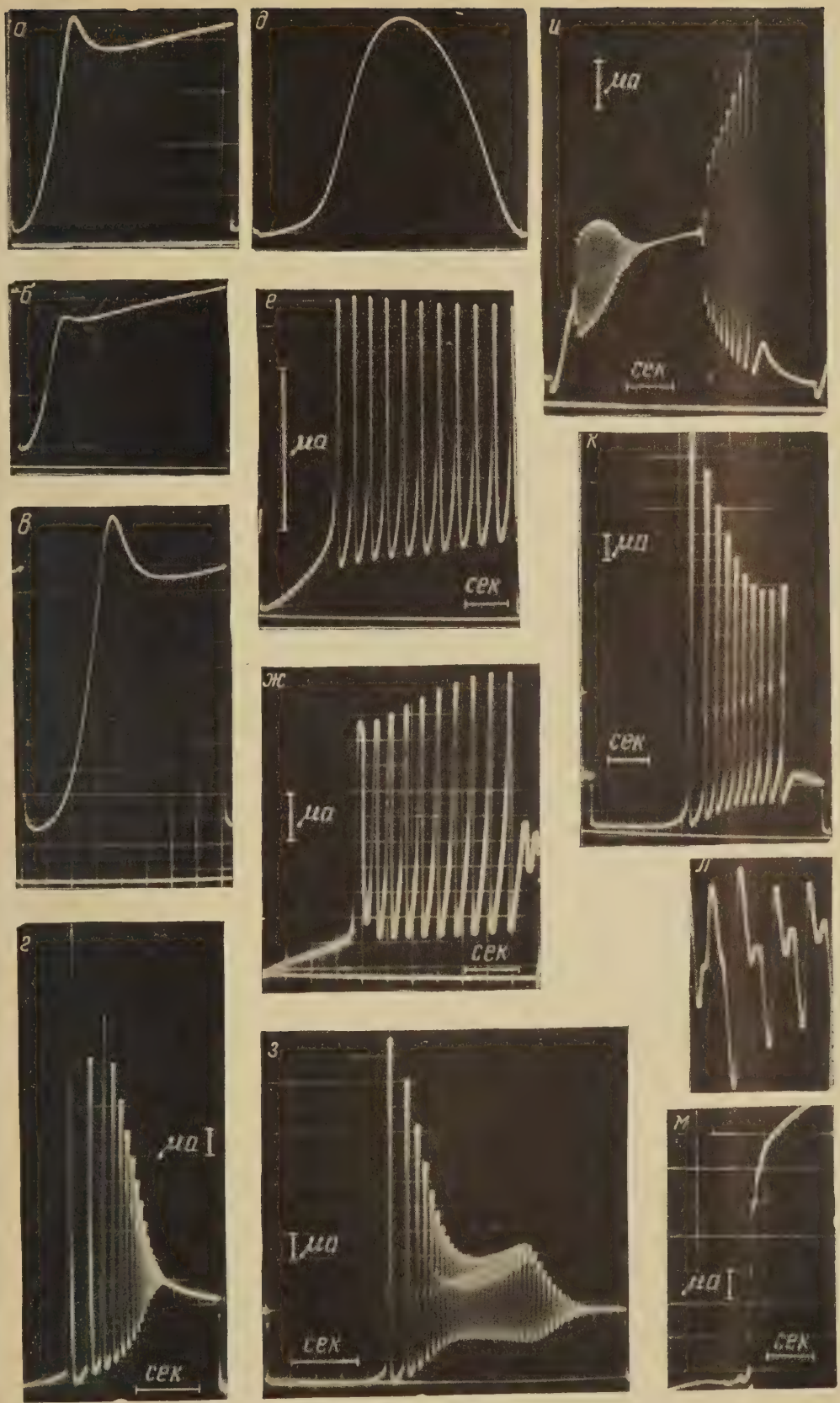


Рис. 2. Осциллограммы I — t-кривых

на рис. 2б $I-t$-кривая в растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8 + 2\cdot10^{-3}$ N $Na_2SO_4 + 5\cdot10^{-5}$ N $La_2(SO_4)_3$ при $\varphi = -1{,}45$ в*.

Измерения $I-t$-кривых в растворе $10^{-3}N$ $K_3Fe(CN)_6$ показывают, что при $\varphi = -0{,}5$ ток пропорционален $t^{1/6}$, а при потенциалах минимума $I-\varphi$-кривой протекает кинетический ток, пропорциональный $t^{2/3}$. На основании $I-t$-кривых, измеренных в этом растворе при различных φ и исправленных на ток заряжения, была построена зависимость мгновенного тока $I_{мгн}$ от φ для $t = 3{,}3$ сек. На полученной таким образом $I-\varphi$-кривой имеется плоский минимум. Таким образом, прямые измерения подтверждают вывод о форме кривой восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$, сделанный в работе ([10]). В присутствии катионов ТБА, ТАА и ТГА при потенциалах минимума $I-\varphi$-кривой наблюдается такая же зависимость тока от времени, как и при восстановлении $S_2O_8^{2-}$. На рис. 2в приведена $I-t$-кривая, измеренная в растворе $10^{-3}N K_3Fe(CN)_6 + 5\cdot10^{-5}N[(C_4H_9)_4N]J$ при $\varphi = -1{,}4$. Влияние катионов La^{3+} на зависимость $I-t$ при восстановлении аниона $Fe(CN)_6^{3-}$ аналогично влиянию органических катионов и La^{3+} на восстановление $S_2O_8^{2-}$ (рис. 3).

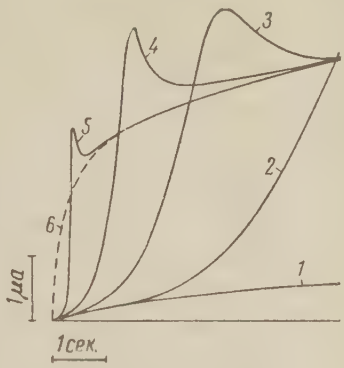


Рис. 1. $I-t$-кривые при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ в растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8 + 5\cdot10^{-3}$ N Na_2SO_4 при $\varphi = -1{,}1$ в присутствии $[(C_4H_9N)_4]J$ в концентрациях: 1—0; 2—$2\cdot10^{-5}N$; 3—$3\cdot10^{-5}$ N; 4—$5\cdot10^{-5}$ N; 5—10^{-4} N; 6—10^{-3} N

Полная количественная теория $I-t$-кривых для капельного электрода еще не создана. Разобран случай процесса электровосстановления, скорость которого линейно зависит от степени заполнения поверхности веществом, которое может как замедлять, так и ускорять реакцию ([2]). При объяснении формы $I-t$-кривых, наблюдаемой при торможении реакций электровосстановления катионов, в ([3]) сделан вывод о необходимости учитывать, помимо заполнения поверхности, также и влияние изменения ψ_1-потенциала, которое, согласно уравнению Фрумкина и Флорианович ([7]), приводит к экспоненциальной зависимости I от адсорбированного количества. В этом случае, однако, было рассмотрено лишь замедление процесса и количественная теория дана только для начального участка $I-t$-кривой.

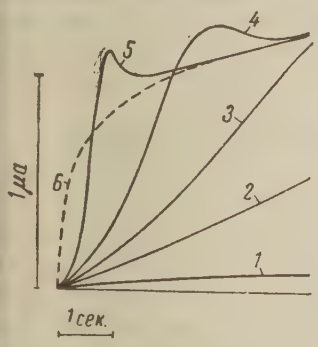


Рис. 3. $I-t$-кривые при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ в растворе $10^{-3}N$ $K_3Fe(CN)_6$ при $\varphi = -1{,}6$ в присутствии $La_2(SO_4)_3$ в концентрациях: 1—0; 2—10^{-5} N; 3—$2\cdot10^{-5}$ N; 4—$3\cdot10^{-5}$ N; 5—$5\cdot10^{-5}$ N; 6—10^{-3} N

Качественно наблюдаемую зависимость тока при восстановлении анионов, в частности появление максимумов $I_{мгн}$, превышающих обычный предельный ток диффузии по Ильковичу, можно объяснить следующим образом. В отсутствие катализатора (органических катионов или La^{3+}) восстановление $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ протекает очень медленно, так что концентрация анионов в околоэлектродном слое в начальный период роста капли сохраняется практически постоянной и равной концентрации этих частиц в объеме раствора. Поэтому к тому времени, когда на поверхности электрода накапливается достаточное для ускорения реакции

* Спад тока, наблюдаемый в самый начальный период роста капли на многих осциллограммах рис. 2, зависит от нефарадеевского (емкостного) тока, пропорционального $t^{-1/3}$ и сходящего на нет при росте t. В $I-t$ кривые рис. 1 и 3 были внесены исправления на емкостный ток.

количество катионов, концентрация анионов вблизи электрода остается еще большой. Это приводит к возникновению токов восстановления, превышающих значения I_d. В дальнейшем, однако, вещество вблизи электрода расходуется, ток падает и, когда концентрация анионов у поверхности падает до нуля, он приближается к значению I_d. По-видимому, заметное превышение $I_{мгн}$ над I_d может наблюдаться лишь при условии экспоненциальной зависимости скорости восстановления анионов от степени заполнения электрода катионами.

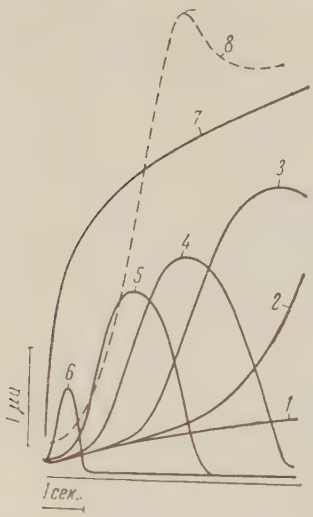


Рис. 4. I—t-кривые при восстановлении $PtCl_4^{2-}$ в растворе 10^{-3} N K_2PtCl_4 + $4\cdot10^{-3}$ N Na_2SO_4 при $\varphi = -0{,}87$ в присутствии $[(C_5H_{11})_4N]Br$ в концентрациях: 1 — 0; 2 — $2\cdot10^{-5}$ N; 3 — $3\cdot10^{-5}$ N; 4 — $4\cdot10^{-5}$ N (осциллограмма на рис. 2g); 5 — $5\cdot10^{-5}N$; 6 — $10^{-4}N$; 7—зависимость I_d от t при восстановлении $PtCl_4^{2-}$; 8 — I — t-кривая в растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8$ + $+5\cdot10^{-3}$ N Na_2SO_4 + $+3\cdot10^{-5}$ N $[(C_5H_{11})_4N]Br$ при $\varphi = -1{,}1$

В работе (7) было обнаружено, что влияние катионов La^{3+} на восстановление $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ уменьшается, а при достаточно низких значениях концентрации La^{3+}, например $1{,}2\cdot10^{-5}$ N, совершенно исчезает при сильно отрицательных φ, и высказано предположение, что причиной этого является уменьшение периода капания ртутного электрода, в результате которого La^{3+} не успевает адсорбироваться. По I — t-кривым, измеренным при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ в присутствии La^{3+} при различных значениях φ, нами была построена зависимость $I_{мгн}$—φ при постоянном t. Оказалось, что катионы La^{3+} при $C = 1{,}2\cdot10^{-5}$ N ускоряют восстановление анионов как при менее, так и при более отрицательных φ, однако эффективность их действия в первом случае выше. Это явление, по-видимому, вызвано тем, что в указанных условиях измерений концентрация La^{3+} на поверхности электрода одинакова при различных φ и эффективность их действия должна быть выше при слабых зарядах поверхности, когда концентрация K^+ в двойном слое ниже.

Ранее было установлено измерениями I — φ-кривых (5), что ТАА в малых концентрациях ускоряет восстановление $PtCl_4^{2-}$ при потенциалах ниспадающей ветви поляризационной кривой, а в больших концентрациях тормозит этот процесс. Результаты измерения I — t-кривых при восстановлении $PtCl_4^{2-}$ в присутствии ТАА представлены на рис. 4. При небольших концентрациях ТАА на поверхности наблюдается ускорение восстановления $PtCl_4^{2-}$ и начальные участки I — t-кривых, полученных в этом случае, напоминают начальные участки I — t-кривых, описанных выше. Однако, когда на поверхности электрода накапливается достаточно большое количество ТАА, процесс восстановления $PtCl_4^{2-}$ замедляется. Сопоставление кривых 3 и 8 рис. 4 показывает, что ТАА ускоряет восстановление $PtCl_4^{2-}$ значительно слабее, чем восстановление $S_2O_8^{2-}$. Причины этого были разобраны в (5). Для объяснения полученных в настоящей работе данных, по-видимому, недостаточно использовать только развитые ранее представления о влиянии органических катионов на восстановление анионов (5), но, вероятно, нужно учитывать и закрытие поверхности адсорбированными катионами, ведущее к торможению реакции. Когда ускорение процесса катионами выражено относительно слабо, при больших степенях заполнения наступает торможение реакции.

При определенных условиях I — t-кривые, измеряемые в разбавленных растворах при потенциалах падающей характеристики I — φ-кривой, иска-

жаются колебаниями тока. Впервые автоколебания при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на ртути были обнаружены (11). На рис. 2*г* представлена $I-t$-кривая, полученная нами в растворе 10^{-3} N $K_2S_2O_8$ + $3\cdot10^{-5}$ N $[(C_4H_9)_4N]J$ при напряжении на ячейке $U = -1{,}29$ в (анод — Hg в том же растворе). Автоколебания наблюдаются также в 10^{-3} N $K_3Fe(CN)_6$ при подключении к ячейке сопротивления $R = 47$ ком (рис. 2*е*, $U = -0{,}8$ в). Автоколебания в растворе 10^{-3} N K_2PtCl_4 + $3\cdot10^{-5}$ N $[(C_4H_9)_4N]J$ приведены для $U = -1{,}09$ в на рис. 2*з* и для $U = -1{,}10$ в на рис. 2*к*. В растворе 10^{-3} N K_2PtCl_4 + $5\cdot10^{-5}$ N $[(C_4H_9)_4N]J$ + 10^{-1} N Na_2SO_4 при $U = -1{,}2$ в удается наблюдать колебания тока для различных моментов жизни капли (рис. 2*и*. $R = 30$ ком). Наблюдение колебаний в этом случае представляет интерес также и потому, что на $I-\varphi$-кривой в исследованном растворе имеется падающая характеристика, но отсутствует полярографический максимум первого рода. Колебания наблюдаются при восстановлении аниона CrO_4^{2-}, для которого $I-\varphi$-кривая имеет падающую характеристику (12), в растворе $10^{-3}N$ K_2CrO_4 + $3\cdot10^{-5}$ N $(C_4H_9)_4NJ$ при $U = -0{,}97$ в (рис. 2*ж*). Зависимость частоты и амплитуды автоколебаний от напряжения в изученных случаях находится в соответствии с результатами работы (11) и, по-видимому, связана с различным состоянием приэлектродного слоя в начальный момент колебаний. Форма колебаний совпадает с описанной в (11), хотя в некоторых случаях наблюдались более сложные колебания (на рис. 2*л* представлены некоторые из колебаний рис. 2*з* в увеличенном в 16 раз масштабе по t). В 10^{-3} N $K_2S_2O_8$, 10^{-3} N K_2PtCl_4 и 10^{-3} N $HgCl_2$ без добавок колебания в условиях, в которых проводились данные исследования, не наблюдаются, а происходят перескоки тока до значений I на полярографическом максимуме. Однако в первых двух случаях при переходе на максимум наблюдаются характерные зигзагообразные задержки, описанные в (11) (показаны стрелками на рис. 2*м*, 10^{-3} N $K_2S_2O_8$, $U = -1{,}1$ в) *. Из проведенных опытов следует, что колебания исчезают при уменьшении сопротивления в цепи, поэтому в основной части работы измерения производились с растворами, содержащими Na_2SO_4 в небольших концентрациях.

Кафедра электрохимии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 P. Delahay, I. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2355 (1957); **80**, 2094 (1958); R. Schmid, C. Reilley, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958). 2 J. Weber, J. Koutecký, J. Koryta, Zs. Elektrochem., **63**, 583 (1959). 3 J. Kůta, J. Weber, J. Koutecký, Coll. Czechoslov. chem. Commun., **25**, 2376 (1960). 4 V. Volková, Nature, **185**, 743 (1960). 5 A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 55, 156 (1959); Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Coll. Czechoslov. chem. Commun., **25**, 2982 (1960). 6 Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949). 7 А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1951); ЖФХ, **29**, 1827 (1955). 8 А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, ДАН, 129, 867 (1959). 9 С. Б. Цфасман, Электронные полярографы, М., 1960. 10 А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **128**, 1006 (1959). 11 А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, **132**, 388 (1960). 12 L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles, Bruxelles, 1958

* Тот факт, что колебания лучше наблюдаются в присутствии небольших добавок ТБА, связан, вероятно, с влиянием катионов на $I-\varphi$-кривую, в частности, с появлением на ней небольшого участка предельного тока, разделяющего полярографический максимум первого рода и падающую ветвь $I-\varphi$-кривой. Вместе с тем, колебания, которые наблюдаются в присутствии La^{3+} или небольших (порядка 10^{-4} N) добавок Na_2SO_4, все же отличаются по частоте и амплитуде от колебаний, получающихся при добавках ТБА.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 137, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. ШАХПАРОНОВ

РЕЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 26 X 1960)

Пусть однородная изотропная система состоит из $N = \sum_i N_i$ ($i = 1, \ldots, M$) молекул и занимает объем V. Индекс i обозначает сорт молекул. Тогда интенсивность монохроматического света I_a, рассеянного флуктуациями анизотропии под углом θ к направлению падающего неполяризованного излучения, интенсивность которого равна I_0, может быть выражена функцией

$$I_a = \frac{I_0}{2r^2}\left(1+\cos^2\theta\right)\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left[\sum_j (\Delta\varepsilon_{jlk}^{aH})\,\frac{v_j}{4\pi}\right]^2, \qquad (1)$$

где суммирование производится по независимым элементам объема $v_j \ll \lambda^3$, $\sum_j v_j = V$; $\Delta\varepsilon_{jlk}^{aH}$ – флуктуация оптической диэлектрической проницаемости в элементе объема v_j, обусловленная флуктуациями ориентации; λ — длина волны света; r — расстояние от центра рассеивающего объема до точки наблюдения. Пользуясь уравнением Лорентц — Лоренца, после ряда известных преобразований ([1]) получим

$$I_a = Q\left\{\sum_{k=y,\,z}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{N_i}\overline{(\Delta a_{zkij})^2} + \sum_{k=y,\,z}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{N_i}\sum_{i'=1}^{M}{\sum_{j'=1}^{N_{i'}}}'\overline{\Delta a_{zkij}\Delta a_{zki'j'}}\right\}, \qquad (2)$$

$$Q = \frac{I_0}{2r^2}(1+\cos^2\theta)\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^4.$$

Здесь y и z — декартовы оси координат, характеризующие направление электрического вектора излучения; Δa_{zkij} и $\Delta a_{zki'j'}$ — компоненты флуктуации анизотропной поляризуемости молекулы j сорта i или, соответственно, молекулы j' сорта i', n — показатель преломления.

Первая часть уравнения (2) выражает вклад от независимых ориентаций всех молекул, вторая часть учитывает связь между ориентациями различных молекул ij и $i'j'$.

Как было показано нами ранее ([2]), способ дифференцирования уравнения Лорентц — Лоренца, предложенный Рокаром ([3]), не выдерживает критики. Правильным является способ дифференцирования, примененный ранее Эйнштейном ([4]). Поэтому в уравнение (2) множитель $(n^2+2)/3$ входит в 4-й степени, а не во 2-й.

Пусть молекула ij имеет произвольную, но фиксированную ориентацию. Расположим в молекуле систему координат так, чтобы оси $\xi_{ij}\,\eta_{ij}\,\zeta_{ij}$ совпадали с главными полуосями эллипсоида поляризуемости молекулы ij. Молекула $i'j'$ не имеет фиксированной ориентации. Введем координатные оси $\xi_{i'j'}\,\eta_{i'j'}\,\zeta_{i'j'}$, совпадающие с главными полуосями эллипсоида поляризуемости молекулы $i'j'$ и изменяющие положение в пространстве вместе с молекулой $i'j'$. Применяя метод расчета, разработанный М. Борном, Р. Гансом и др. (см., например ([1]), стр. 238–241), можно получить следующее

общее выражение для I_a:

$$I_a = \frac{13}{45} QN \left\{ \sum_{i=1}^{M} x_i \gamma_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\varkappa} \sum_{\sigma} \sum_{i} \sum_{i'} x_i x_{i'} a_{\varkappa i} a_{\sigma i'} [3 (\varkappa\sigma)^2 - 1] \right\},$$

$$\gamma^2 = 1/2 \, [(a_{\xi i} - a_{\eta i})^2 + (a_{\xi i} - a_{\zeta i})^2 + (a_{\eta i} - a_{\zeta i})^2], \qquad (3)$$

$$\varkappa = \xi_{ij}, \eta_{ij}, \zeta_{ij}; \quad \sigma = \xi_{i'j'}, \eta_{i'j'}, \zeta_{i'j'}.$$

Здесь $a_{\varkappa i}$ и $a_{\sigma i'}$ — главные значения тензора поляризуемости молекул i и i' $\overline{(\varkappa\sigma)^2}$ — статистическое среднее квадрата косинуса угла между осями $\varkappa$ и σ. При хаотическом распределении ориентации молекул все $\overline{(\varkappa\sigma)^2} = 1/3$. Тогда

$$I_a = \frac{13}{45} QN \sum_{i=1}^{M} x_i \gamma_i^2. \qquad (4)$$

Для однокомпонентной системы в общем случае

$$I_a = \frac{13}{45} QN \left\{ \gamma^2 + \frac{1}{2} \sum_{\varkappa} \sum_{\sigma} a_\varkappa a_\sigma [3 \, \overline{(\varkappa\sigma)^2} - 1] \right\}, \qquad (5)$$

Уравнение (5) легко преобразовать к выражению, полученному Ансельмом ([5]).

Таблица 1

Релеевское рассеяние и ориентационный порядок молекул в чистых жидкостях

Жидкость	t, °C	n_D	$\left(\frac{n_D^2+2}{3}\right)^2$	$\left(\frac{n_D^2+2}{3}\right)^4$	λ, Å	$a_\xi \cdot 10^{25}$	$a_\eta \cdot 10^{25}$	$a_\zeta \cdot 10^{25}$	I	$\Delta \cdot 100$	I_a опыт.	I_a по ур-нию (5)	I_a по ([8], [11])	$(\sigma, \varkappa)^2$
C_6H_6	25	1,5011	2,01	4,02	5460	1,114	1,114	0,733	1,00	42,0	0,64	0,58	0,39	1/3
C_6H_5Cl	20	1,525	2,08	4,30	5460	1,470	1,240	0,818	1,47	60,0	1,19	1,16	0,82	1/3
C_6H_5Br	25	1,557	2,20	4,86	5460	1,684	1,213	0,956	1,78 ([11])	62,0	1,38	1,72	1,14	1/3
$C_6H_5NO_2$	25	1,554	2,16	4,70	5460	1,600	1,360	0,690	3,14 ([13])	71,5	2,90	2,89	1,77	1/3
$C_6H_5CH_3$	25	1,494	2,00	4,00	5460	1,377	1,253	0,904	1,12	48,0	0,79	0,74	0,49	1/3
o-$C_6H_4(CH_3)_2$	25	1,503	2,02	4,07	5460	1,639	1,352	1,075	1,31	55,0	1,00	0,82	0,55	1/3
$(CH_3)_2CO$	20	1,359	1,64	2,70	4360	0,70 (*)	0,684	0,482	0,26	25,0	0,110	0,110	0,098	1/3
CS_2	25	1,625	2,40	5,78	5460	—	—	—	4,12	62,0	3,42	4,15*	2,30	~1/3
$CHCl_3$	20	1,446	1,86	3,46	5460	0,90	0,67	0,67	0,40	24,2	0,17	0,18	0,13	1/3
$(C_2H_5)_2O$	25	1,3500	1,62	2,63	5460	0,807	1,120	0,673	0,35 ([11])	7,0	0,049	0,038	0,031	1/3
CH_3OH	20	1,330	1,60	2,55	4360	0,400	0,256	0,314	0,14 ([8])	7,3	0,021	0,035	0,079	<1/3

* Рассчитано по данным ([9]) о δ^2 и α.

Сравнивая значения I_a, вычисленные по уравнению (4), с экспериментальными значениями и пользуясь уравнениями (3) или (5), можно получить информацию об ориентационном порядке молекул. Результаты таких расчетов для ряда индивидуальных жидкостей приведены в табл. 1. За единицу измерения I_a на длине волны λ была выбрана суммарная интенсивность релеевского рассеяния света той же длины волны в бензоле при 25°. В этих единицах $I_a = \frac{R_a}{R_{C_6H_6}}$, где $R = \frac{I}{I_0} \frac{r^2}{V}$. Для коэффициента рассеяния бензола $R_{C_6H_6}$ нами выбраны «высокие» значения, полученные Карром и Циммом ([6]) и рядом других авторов при учете поправки на показатель преломления и рассеивающий объем. При 25° эти значения равны $48{,}5 \cdot 10^{-6}$ ($\lambda = 4358$ Å) и $16{,}3 \cdot 10^{-6}$ ($\lambda = 5460$ Å); при 20° значения $R_{C_6H_6}$ равны $46{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $15{,}7 \cdot 10^{-6}$, соответственно. В табл. 1 указана длина волны излучения, для которой производился расчет. Значения $a_\varkappa$ взяты из работ Лефевра с сотр. ([7-9]). Значения $a_\varkappa$, приводимые в работах Стюарта и Фолькманна (см., например, ([10])), по-видимому, неверны ([5]). Попытки воспользоваться для расчетов I_a этими значениями ([8]) в ряде случаев приводят к явно ошибочным результатам. В табл. 1 приведены результаты расчета I_a с использованием «низких» значений ([11]) $R_{C_6H_6}$ и при замене множителя $[(n^2+2)/3]^4$

на $[(n^2+2)/3]^2$. Так как в уравнении (4) содержатся квадраты разностей значений $a_\varkappa$, то возможные ошибки в значениях $a_\varkappa$ сильно влияют на результаты расчета, что следует иметь в виду при сравнении опыта с теорией. Табл. 1 показывает, что для всех жидкостей, кроме метилового спирта, значения I_a, вычисленные по уравнению (4) с использованием $[(n^2+2)/3]^4$ и высоких значений $R_{C_6H_6}$, в пределах возможных ошибок совпадают со значениями I_a, рассчитанными по экспериментальным данным о суммарной интенсивности и степени деполяризации Δ рассеянного света.

Следует заметить, что при расчете I_a метилового спирта были, за неимением лучших, использованы заведомо неточные значения ([10]). Однако, можно думать, расхождение между уравнением (4) и опытом в этом случае обусловлено не только неточностью значений $a_\varkappa$, но и ориентационной упорядоченностью молекул CH_3OH. Ацетон, нитробензол, хлорбензол, бромбензол, хлороформ и эфир приближенно следуют теории полярных диэлектриков, развитой Онзагером, что давало основание предполагать отсутствие или же незначительность ориентационного порядка в этих жидкостях ([12]). Данные табл. 1 являются новым, независимым доказательством этого утверждения.

Подводя итог, мы можем сказать, что однородные, изотропные молекулярные системы (газы, жидкости и т. п.) можно разделить на две группы: а) системы, не имеющие ориентационной упорядоченности молекул, и б) системы, имеющие ориентационную упорядоченность молекул. Проведенное нами исследование дает возможность установить физический критерий для такого деления и в ряде случаев выяснить характер ориентационной упорядоченности молекул путем расчета $\overline{(\varkappa\sigma)^2}$ по данным о I_a и $a_\varkappa$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М.— Л., 1951. [2] Л. П. Зацепина, М. И. Шахпаронов, Вестн. Московск. унив., № 4 (1960). [3] I. Rocard, Ann. de Phys., **10**, 154 (1928). [4] A. Einstein, Ann. de Phys., **33**, 1275 (1910). [5] А. И. Ансельм, ЖЭТФ, **17**, 489 (1947). [6] C. I. Carr, B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950). [7] К. Лефевр, Р. Лефевр, Пробл. современ. физ., № 5, ИЛ, 1955, стр. 21. [8] C. LeFévre, R. Le Févre, J. Chem. Soc., **1953**, 4041. [9] R. Le Févre, B. Rao, J. Chem. Soc., **1957**, 3644. [10] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6 Aufl., **1**. 3 Teil, Berlin, 1951, S. 511. [11] G. Vauculeurs, Ann. de Phys., **6**, 213 (1951). [12] М. И. Шахпаронов, ЖФХ, **34**, 1478 (1960). [13] Д. К. Беридзе, М. И. Шахпаронов, Уч. зап. Московск. обл. пед. инст. им. Н. К. Крупской, **92**, 49 (1960). [14] М. Ф. Вукс, И. И. Биленко, ЖЭТФ, **23**, 105 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН, М. А. БЕЛЯКОВ и Л. П. СТАРЧИК

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ВЫЗВАННОЙ α-ЧАСТИЦАМИ ПОЛОНИЯ-210, ДЛЯ АНАЛИЗА РУД И МИНЕРАЛОВ

Радиолюминесценция минералов представляет собой давно известное и хорошо изученное явление (1).

Радиолюминесценция может быть использована для анализа руд и минералов. Люминесценция под действием рентгеновских и γ-лучей получила промышленное применение при обогащении алмазов. Широкое распространение для анализа руд и минералов получила катодолюминесценция — люминесценция под действием электронов малых энергий (2).

При использовании катодолюминесценции свечение минералов возбуждается катодными лучами, для получения которых необходим вакуум и высокое напряжение. Несмотря на удачную конструкцию катодолюминесцентной установки, разработанной институтом «Механобр» (3), ее использование в полевых условиях не всегда удобно, так как она имеет большой вес и нуждается в источниках электроэнергии. При использовании радиолюминесценции для анализа руд и минералов нужен лишь радиоактивный изотоп, являющийся источником излучения. β- и γ-излучение при одинаковой активности излучателя дает значительно более слабое свечение люминесценции, чем под воздействием α-лучей.

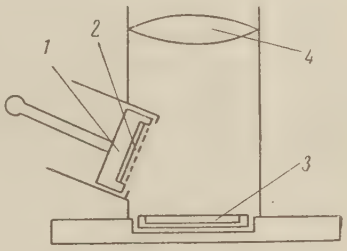


Рис. 1. Устройство для α-люминесцентного анализа: *1* — держатель α-источника; *2* -слой Po-210; *3* — тарелочка с минералами; *4* — лупа

Особенно легко применимым для этих целей источником α-излучения является полоний-210. Po-210 имеет период полураспада, равный 138,3 дня; энергия α-излучения $E = 5{,}3$ Мэв; максимальный пробег α-частиц в воздухе 3,8 см (при нормальных условиях). α-излучение Po-210 не сопровождается излучением других видов, так как при распаде полония наблюдается лишь относительно слабое γ-излучение (один γ-квант на каждые 10^5 α-частиц), вследствие чего обращение с таким источником оказывается относительно простым. Полониевые источники в результате агрегатной отдачи загрязняют окружающие предметы. Для устранения загрязнения Po-210 необходимо слой полония закрывать защитной пленкой или фольгой малой толщины, не поглощающей α-излучение, или наносить такую пленку на поверхность полониевого α-источника. В этом случае в результате потери энергии α-частицами в пленке происходит уменьшение возбуждения люминесценции, производимой Po-210, но это незначительное уменьшение легко может быть компенсировано увеличением активности полониевого α-источника.

Для проведения анализа руд и минералов с возбуждением люминесценции α-излучением Po-210 нужна очень простая установка, изображенная на рис. 1. Порошковые и кусковые пробы (до 20 мм) помещаются в тарелоч-

ку, устанавливаемую под α-излучателем. Люминесценция минералов наблюдается или непосредственно невооруженным глазом (в случае крупных материалов), или через лупу соответствующего увеличения (для тонкодисперсных материалов).

Методика анализа руд и минералов с помощью α-люминесцентной установки совершенно та же, что и для катодолюминесцентного анализа ([3]). Использование в установке вместо лупы фотоэлемента позволяет производить количественный анализ минералов так же, как и в катодолюминесцентной установке ([2]).

При работе с описанной выше установкой нами использовался полониевой источник активностью 1,8 Cu. При этом наблюдалась люминесценция следующих минералов: кальцита, доломита, флюорита, шеелита и берилла (данные наблюдений приведены в табл. 1).

Таблица 1

Минерал	Цвет	Яркость	Послесвечение
Кальцит	Красный	Большая	Имеется
Доломит	Рябиновый	Очень большая	Имеется
Шеелит	Фиолетово-синий	Очень большая	Продолжительное
Флюорит	Фиолетовый	Слабая	Очень слабое
Берилл	Голубой	Слабая	Очень слабое

Под действием α-излучения наблюдалась также интенсивная радиолюминесценция якутских алмазов, настолько яркая, что видима даже при дневном свете. Данные наблюдения радиолюминесценции якутских алмазов приведены в табл. 2. Интенсивная люминесценция алмазов под действием α-излучения позволит применять ее для сортировки алмазов вместо γ-излучения.

Таблица 2

Вес, мг	Крупность, мм	Форма	Интенсивность	Цвет
339	— 8+4	Октаэдр	Большая	Голубой
182,2	—10+6	»	Средняя	Голубой
239,2	— 8+4	»	Очень большая	Молочно-голубой
272,6	— 8+4	»	Большая	Зеленоватый

Для сравнения люминесценции, произведенной источниками β- и α-излучения одинаковой активности, нами был использован β-излучатель из галлия-204 активностью в 70 мСu ($T^{1}/_{2}$= 2,71 года, максимальная энергия β-частиц $E_{макс}$= 0,77 Мэв).

Слабая люминесценция, вызванная Tl-204, наблюдалась лишь в алмазах и шеелите, в то время как люминесценция алмазов, возбуждаемая полониевым α-источником в 70 мСu, была заметна даже при дневном свете. Сравнение люминесценции, произведенное на β- и α-источниках одинаковой активности, показывает, что интенсивнось люминесценции, возбуждаемой α-частицами, гораздо выше, чем интенсивность люминесценции, вызванной β- и, естественно, γ-излучением. Поэтому в устройствах, использующих излучение радиоактивных источников для возбуждения люминесценции (например, алмазоразборка), лучше всего применять α-источники. Так как для возбуждения люминесценции нужны высокие активности излучателей, то применение α-излучения, имеющего малую проникающую способность, значительно упрощает эти устройства.

При применении α-излучателя для люминесцентного анализа α-источник может быть использован для определения элементов по ядерным реакциям, идущим на α-частицах, как нами было описано ранее [1,5].

Институт горного дела
Академии наук СССР

Поступило
15 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Пшибрам, Окраска и люминесценция минералов, ИЛ, 1959. [2] Г. Ф. Комовский, О. Н. Ложникова, Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов, М., 1954. [3] П. П. Соловьев, Катодолюминесцентный анализ руд и продуктов их обогащения, новости техники обогащения полезных ископаемых, в. 91, М., 1954. [4] И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик, ДАН, 128, № 6, 1208 (1959). [5] И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик, ДАН, № 127, 618 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

А. П. БЛУДОРОВ, Л. С. ТУЗОВА, А. В. ШИШКИН и Г. Н. ШУБАКОВ

УГЛЕНОСНОСТЬ НИЖНЕГО КАРБОНА ЮЖНОЙ УДМУРТИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 VII 1960)

Нижнекаменноугольные отложения южной Удмуртии вскрыты всеми глубокими разведочными скважинами. Во многих скважинах обнаружены угольные пласты, что позволяет в настоящее время осветить угленосность рассматриваемой территории.

Турнейский ярус слагается серыми известняками, содержащими морскую фауну: Endothyra parakosvensis Lip., End. tuberculata Lip., End. latispiralis Lip., Chernyshinella ex gr. glomiformis Lip., Spiroplectammina tchernyshinensis Lip. Мощность яруса 15—72 м.

В юго-восточной Удмуртии (Сарапульская, Опаринская и Киясовская площади) турнейские известняки отсутствуют. Здесь в этой части разреза наблюдаются черные аргиллиты и алевролиты, в которых содержится нижнекаменноугольный комплекс спор, отличающийся, однако, от спор вышележащего сталиногорского горизонта. Например, в разрезе скважины № 1 Сарапула (интервал 1396—1418 м) встречены: Acanthotriletes punctatus Naum., Stenozonotriletes luculentus Naum., Lophozonotriletes torosus Naum., Loph. rarituberculatus Naum., Trematozonotriletes goniacanthus (Waltz) Naum., Trilobozonotriletes inciso-trilobus Naum., Simozonotriletes kiselensis Naum., Anisozonotriletes fabus Juschko, Euryzonotriletes incisus Juschko.

Такой комплекс спор был в свое время нами найден [1] в верхней части сарайлинской толщи на северо-востоке Татарии и отнесен к турне.

За последнее время подобный комплекс установлен Т. В. Бывшевой для верхней части малиновской толщи, которую она целиком относит к визе.

Сталиногорский горизонт без видимых следов размыва покрывает сарайлинскую толщу. Там, где отсутствует сарайлинская толща, под сталиногорским горизонтом обычно залегают черные глины турне. Мощность их достигает 2—7 м. Иногда эти глины отсутствуют, и сталиногорские песчаники с размывом налегают на турнейские известняки.

Сталиногорский горизонт слагается белыми кварцевыми песчаниками, иногда образующими мощные (до 29 м) пласты, темно-серыми мелкозернистыми песчаниками и алевролитами, черными, серыми и редко белыми аргиллитами и углями.

В районе Сарапула (скважина № 1) в сталиногорском горизонте (интервал 1349—1395 м) найдены следующие споры: Euryzonotriletes subcrenatus (Waltz) Naum., Eur. ciliato-marginatus Naum., Eur. macrodiscus (Waltz) Juschko, Trilobozonotriletes inciso-trilobus Naum., Trematozonotriletes variabilis Naum., Diatomozonotriletes curiosus (Waltz) Naum.

В нижней части этого интервала наряду со спорами сталиногорского горизонта встречаются в незначительном количестве споры, имеющие малиновский облик. Среди них определены: Euryzonotriletes incisus Juschko, Simozonotriletes kiselensis Naum., Dicthyotriletes tchernyschinensis Juschko, Lophozonotriletes rarituberculatus Naum.

Южнее Сарапула, в скважине № 12 Вятской площади, также обнаружен сталиногорский комплекс спор (интервал 1375—1458 м): Trematozonotriletes commutatus (Waltz) Naum., Tr. gibberosus (Waltz) Naum., Diatomozonotriletes speciosus Naum. Особенно большое значение в этом комплексе приобретают споры подгруппы Trematozonotriletes Naum.

В углях сталиногорского горизонта (скважина № 7 Казаковской площади) найдены (интервал 1055—1063 м): Trematozonotriletes fossulatus (Waltz) Naum., Tr. foveolatus (Waltz) Naum., Tr. variabilis (Waltz) Naum. и др.

Мощность сталиногорского горизонта колеблется от 19 до 96 м.

Терригенные отложения нижнего карбона завершаются образованиями тульского горизонта. Они слагаются песчаниками, темно-серыми алевролитами, черными аргиллитами и иногда углями. Встречаются тонкие прослои доломитов. В большинстве разрезов в тульском горизонте обнаружен следующий, характерный для него, комплекс спор: Hymenozonotriletes pusillus Naum., Trematozonotriletes bialatus (Waltz) Naum., Trilobozonotriletes porrectus Juschko и др. Мощность тульского горизонта достигает 35—45 м.

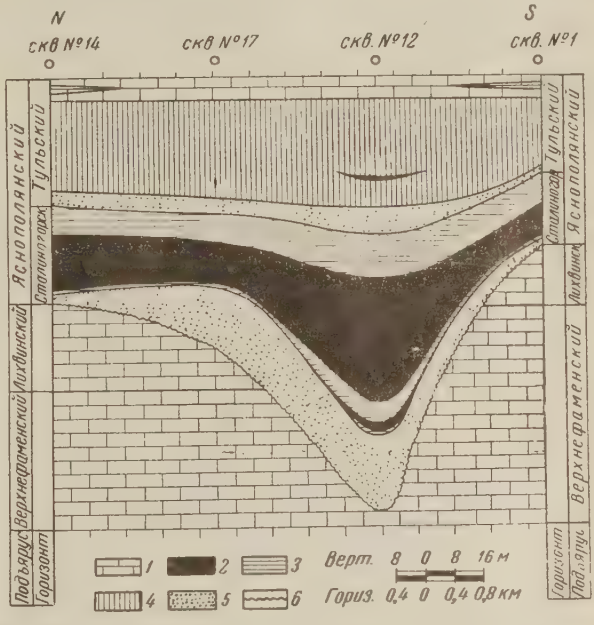


Рис. 1. Строение терригенной толщи нижнего карбона Вятской площади (выровнена по подошве известняков тульского горизонта). *1* — известняк, *2* — уголь, *3* — аргиллит, *4* — переслаивание аргиллитов, алевролитов, песчаников, *5* — песчаник, *6* — размыв

В строении сталиногорского горизонта выделяются два типа разрезов. Первый тип представлен мощными белыми косослоистыми песчаниками, залегающими в нижней части толщи. Выше следуют: черные аргиллиты, мощный угольный пласт и снова черные аргиллиты. Мощность сталиногорского горизонта достигает при этом 96 м. Заполняя эрозионные углубления, отложения сталиногорского горизонта залегают на размытых турнейских известняках, а иногда — на светло-серых известняках с фораминиферами фаменского облика.

Разрезы второго типа слагаются темно-серыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами и углями. Прослои углей имеют небольшую мощность (1,0—1,5 м, а нередко и меньше). Эти образования покрывают повышенные участки турнейской известняковой толщи. Явных признаков размыва при этом не наблюдается. Мощность сталиногорского горизонта 19—35 м.

Недостаточное количество скважин не позволяет с достоверностью представить характер рельефа известняковой толщи турне. По имеющимся материлам, в нем различаются небольшие поднятия и погружения, оси которых расположены в разных направлениях. На рис. 1 изображен профиль вдоль оси впадины, вытянутой примерно в меридиональном направлении (Вятская площадь на юго-востоке Удмуртии).

В образовании рельефа известняковой толщи турне участвовали преимущественно эрозионные процессы, о чем свидетельствует налегание сталиногорского горизонта во впадинах на девонские образования. Размыв коснулся главным образом этих впадин, которые существовали до накопления сталиногорских осадков, и первоначальное их формирование было связано с влиянием тектонических движений. На поднятиях размыв почти не прослеживается. Позднейшие тектонические движения образовали пологие складки. Мощность угольных пластов сталиногорского горизонта колеблется от 0,05 до 39,0 м. Угольные пласты малой мощности чаще простые, а мощные пласты — сложные.

Наибольшей мощности угольные пласты достигают на юго-востоке Удмуртии, на Вятской площади. Здесь, в скважине № 12, вскрыто 17 пластов. На рис. 1, сообразно масштабу, изображены не все пласты. Нижние 15 пластов, мощностью от 0,05 до 2,20 м в подавляющем большинстве случаев являются простыми. Вышележащий пласт (№ 16), достигающий мощности 39,0 м, состоит из 8 пачек, разделенных пустой породой. Прослои пустых пород (0,07—0,70 м) представлены аргиллитами.

Пласт слагается, главным образом, матовым и полуматовым углем. В средней и особенно в верхней частях мощного пласта находятся прослои полублестящих и блестящих углей.

Характерной особенностью углей южной Удмуртии является известковистость. По разрезу она охватывает до 1,5 м угольной толщи. При этом уголь обычно сохраняет свою микроструктуру, а карбонатный материал проникает в уголь и заполняет немногие трещины. Однако местами угольная масса нарушена, разорвана и интенсивно пропитана кальцитом. Известковистость является скорее всего вторичной. Иногда встречаются единичные мелкие (1 см) известковые конкреции зернистой структуры (скважины №№ 17 и 12 Вятской площади).

В строении угольного пласта каких-либо нарушений в виде смятий, разрывов и т. п. не обнаружено. Уголь залегает сравнительно спокойно.

Уголь сталиногорского горизонта черный, преимущественно полуматовый, плотный, довольно твердый, слоистый. Местами, где увеличивается содержание фюзена, уголь приобретает хрупкость. Такое свойство наблюдается и у блестящих углей. Встречаются плоскости экзокливажа.

Среди углей выделяются следующие типы.

Дюрен — матовый, плотный, твердый. По микроструктуре уголь преимущественно является споровым дюреном. Кроме того, встречаются смешанные и, очень редко, фюзеновые дюрены. Гелифицированные компоненты занимают подчиненное положение (редкие тонкие полоски). Фюзенизированные составные части имеют большое значение. Они состоят из черной основной массы (фюзено-десмит) и фрагментов фюзена. Липоидные (желтые) тела представлены преимущественно оболочками макро- и микроспор, при преобладании последних.

Кларено-дюрен. Макроскопически уголь полуматовый, штриховатый или полосчатый. По микроструктуре различаются кларено-дюрены споровые и смешанные. Среди гелифицированных компонентов наблюдаются полоски прозрачной основной массы, α- и β-ксиленита. Из фюзенизированных компонентов присутствуют, в сравнительно меньшем количестве, чем у дюрена, черная основная масса и фюзен. Желтые компоненты представлены оболочками спор, кутикулой. Попадаются единичные водоросли типа Pila.

Дюрено-кларен. Уголь полуматовый полосчатый. По микроструктуре это дюрено-кларен споровый или смешанный. Количество гелифицированных компонентов увеличивается, и нередко их содержится не меньше фюзенизированных и липоидных.

Кларен. Уголь блестящий или полублестящий. Гелифицированные компоненты преобладают. По микроструктуре встречаются кларены споровые и смешанные.

Химическая характеристика типов углей дана в табл. 1.

Элементарный состав углей на Вятской площади по скважине № 17 обнаружил следующее: C^r от 74,16 до 81,34, обычно 77—79%; H^r от 4,43 до 6,14, чаще 5,00—5,5%. По этой скважине около 20% проб дает спекшийся серый полукокс.

Иногда в углях различаются тонкие глинистые промазки. Местами содержание глинистого материала увеличивается настолько, что уголь переходит в углистый аргиллит. Кроме того, встречается по трещинам кальцит, а в самой массе угля — пирит.

Уголь относится к каменным длиннопламенным. Некоторые разности приближаются к газовым углям.

Угленосные отложения нижнего карбона Удмуртии, как и соседних республик (Татария, Башкирия), принадлежат сталиногорскому горизонту одной угленосной площади востока Русской платформы ([1],[2]). В тульском горизонте встречаются лишь тонкие единичные прослойки угля.

Таблица 1*

Разведочная площадь	№ скв.	Влага при 105°, %	Зола сух. угля, %	Выход летучих вещ.	Сера общ.	Выход гуминов. вещ.	Характеристика полукокса
				% на горюч. массу			
Кларен							
Казаковская	7	4,59	8,25	37,54	3,45	—	Порошок
Вятская	12	5,44	8,62	43,34	5,31	—	Спекшийся
Кларено-дюрен							
Вятская	12	8,15	14,53	43,53	3,73	—	Слабоспекшийся
Вятская	12	6,12	13,59	36,33	2,94	—	Порошок
Казаковская	7	4,34	18,13	43,54	3,54	0,30	Порошок
Дюрен							
Казаковская	7	5,05	27,20	42,07	6,42	0,64	Порошок
Вятская	12	6,02	22,48	45,10	3,50	—	Слабоспекшийся
Вятская	12	4,32	12,72	45,88	4,20	—	Спекшийся

* Анализы проведены З. З. Нугмановой.

В верхней части турнейского яруса иногда наблюдаются известняки с прослоями черных глин. Образовывались они в обстановке борьбы суши и моря. В сталиногорское время установились устойчивые условия континента. Формирование угольных пластов в то время происходило в гумидной зоне на заболоченной низине, примыкающей лишь на востоке к мелкому морю. С начала тульского времени возобновились вторжения моря, вскоре завершившиеся установлением господства морского режима.

В сталиногорское время угленосные отложения формировались на неровном, местами размытом рельефе турнейских известняков, что необходимо учитывать при поисках наибольшей угленасыщенности в нижнем карбоне Удмуртии.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность С. Н. Наумовой за ценные советы и указания.

Геологический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Блудоров, Л. С. Тузова, ДАН, **111**, № 3 (1956). [2] А. П. Блудоров, Л. С. Тузова, А. В. Шишкин, ДАН, **123**, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

С. П. ВАРТАНОВ и В. А. КОРНЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

(ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОРСКИХ СЕЙСМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

До самого последнего времени основным материалом для суждения о геологическом строении северной части дна Каспийского моря были данные мелкомасштабных гравиметрических и магнитных съемок. В 1958 г. Научно-исследовательская морская геофизическая экспедиция Всесоюзного научно-исследовательского института геофизики выполнила региональные сейсмические исследования, которые дали первые сведения о формах и глубинах залегания мезо-кайнозойских отложений на акватории Северного Каспия (Г. В. Габриелян, Г. В. Стерлягова). Исследования проведены методом отраженных волн по непрерывным профилям *В*, *В-1*, *В-2*, *Е* и *Е-1* общей протяженностью 650 км (рис. 1). Сейсмические записи, полученные на указанных профилях, в целом надежны, вследствие чего достоверность построенных разрезов не вызывает сомнений. Плановая привязка наблюдений осуществлялась радиогеодезическим методом фазового зонда.

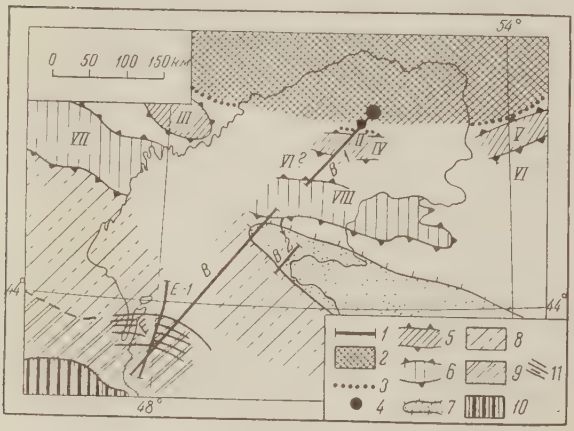


Рис. 1. Предварительная схема тектоники Северного Каспия. *1* — сейсмические профили (метод отраженных волн), *2* — солянокупольная область, *3* — южная граница распространения соляных куполов, *4* — новооткрытые соляные купола, *5* — валообразные поднятия в пограничной области между герцинской и докембрийской платформами, *6* — мезозойские валообразные поднятия с допермским складчатым основанием, *7* — Мангышлакская мегантиклиналь (зона пермотриасовой складчатости), *8* — платформенный склон предальпийского прогиба, *9* — Предкавказский передовой прогиб, *10* — складчатые сооружения Большого Кавказа, *11* — зона резкого погружения мезозоя (и палеозоя?) по разломам, *I* — соляной купол Морской I, *II* — соляной купол Морской II, *III* — Астраханское поднятие, *IV* — Северо-Каспийское поднятие, *V* — Южно-Эмбенское поднятие, *VI*, и *VI*? — Северо-Устюртский прогиб и его предполагаемое продолжение, *VII* — кряж Карпинского, *VIII* — Северо-Бузачинское поднятие

Детальный анализ сейсмических записей и разрезов в масштабе 1 : 20000 позволил авторам настоящей статьи стратифицировать ряд условных и опорных горизонтов, построить схематизированные сейсмогеологические разрезы (горизонтальный масштаб 1 : 500000, вертикальный 1 : 100000) и провести по ним тектоническое районирование. Стратификация горизонтов проведена путем анализа динамических и кинематических особенностей сейсмических записей и сопоставления полученных материалов с сейсмическими материалами прилегающей суши. В качестве корреляционного признака широко использовались отличия сейсмического материала в выделенных толщах, характерные для рассматриваемой области региональные несо-

гласия и сопоставление мощностей выделенных толщ с мощностями отложений прилегающих районов суши. Тектоническое районирование проводилось как по структурному признаку, так и по смене сейсмической записи и скоростной характеристики разреза.

Выделены следующие горизонты:

Условный горизонт, примерно соответствующий подошве акчагыла,— на профилях *B*, *E*, *E-1*; опорный горизонт, местами проведенный как условный, соответствующий примерно кровле эоцен-туронского карбонатного комплекса,— на профиле *B*; опорный горизонт, примерно соответствующий подошве турона,— на профиле *B*, опорный горизонт, примерно соответствующий подошве неокома, — на профилях *B* и *B-1*; опорный горизонт, соответствующий кровле нижнепермской соли, — на северном конце профиля *B-1*.

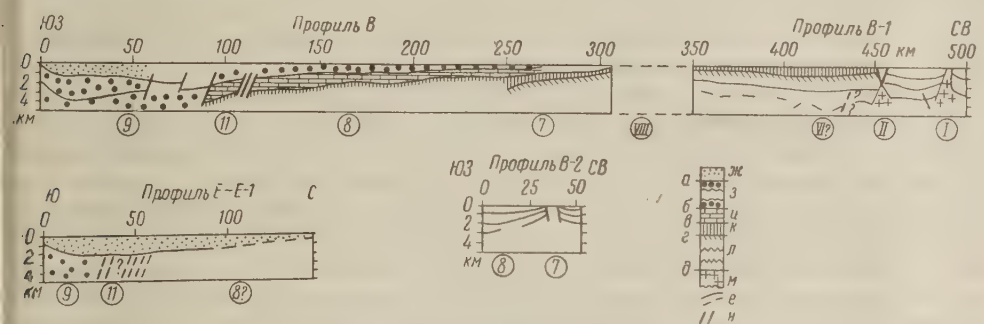


Рис. 2. Геологические разрезы по сейсмическим профилям *B*, *B-1* *B-2*, *E*, *E-1*. *а* — условный сейсмический горизонт в подошве акчагыла, *б* — опорный горизонт в кровле эоцена, *в* — опорный горизонт в подошве турона, *г* — опорный горизонт в подошве неокома, *д* — опорный горизонт в кровле кунгура (кровля соли), *е* — нестратифицированные сейсмические горизонты, *ж* — акчагыл и более молодые отложения, *з* — доакчагыльские третичные отложения, *и* — эоцен-туронский карбонатный комплекс, *к* — дотуронские меловые отложения, *л* — юрские отложения, *м* — кунгурские отложения (каменная соль), *н* — дизъюнктивные нарушения. Цифры в кружках под разрезами соответствуют обозначениям рис. 1

Основные сведения по тектонике рассматриваемого региона получены профилями *B* и *B-1*, которые в совокупности пересекают его от геосинклинального склона Терско-Каспийского передового прогиба до области развития хорошо выраженных соляных куполов Прикаспия (рис. 2). Из-за отсутствия достаточного количества географических ориентиров приводимое ниже описание профилей дано по километрам, отсчитываемым от юго-западного конца профиля *B* и южного конца профиля *E*.

Профиль *B* на первых 10 км и профиль *E* на первых 15 км пересекают северо-восточное крыло Кукурттауской зоны третичных поднятий. Далее к северу и северо-востоку прослеживается наиболее прогнутая часть Терско-Каспийского прогиба, ось которого по доакчагыльским третичным отложениям прижата к Кукурттауской зоне поднятий и приходится на 25-й км профиля *B*, а по акчагыльским и более молодым отложениям смещена севернее, в район 70—80 км. Наиболее погруженное залегание подошвы акчагыла характеризуется на профиле *E* отметкой — 1500 м, а на профиле *B* отметкой — 1800 м. В районе 65—120 км профиля *B* по сейсмическому материалу четко отмечается зона развития дизъюнктивных нарушений, методика трассирования которых по морским материалам метода отраженных волн изложена в особой статье ([1]). Наиболее крупным в этой зоне, по-видимому, является нарушение (сброс) в районе 90-го км: к северо-востоку от него прослеживается опорный сейсмический горизонт, соответствующий подошве турона, на глубине 3900 м, а к юго-западу этот горизонт заведомо погружен глубже. Сместители сбросов, входящих в состав зоны нарушений, характеризуются падением на юго-запад. К северо-востоку начинается спокойный моноклинальный склон, сложенный мезозойскими и кайнозой-

скими отложениями. Таким образом, описанная зона нарушений представляет собой весьма четкую границу между альпийской геосинклиналью и эпигерцинской платформой и, по-видимому, является отображением в осадочном покрове зоны глубинного разлома. Она хорошо отмечается магнитными аномалиями и гравитационной ступенью, которые непрерывно прослежены вплоть до юго-восточного берега моря в район Красноводска и далее по суше вдоль подножья Кубадаг-Большебалханской мегантиклинали.

Таким образом, имеются достаточные основания предполагать, что на всей акватории Каспийского моря эпигерцинская платформа отделяется от альпийской геосинклинальной области зоной глубинных разломов, причем гипсометрическое положение верхней границы развития нарушений определяется глубиной залегания палеозойского фундамента. Склон платформы на профилях *В* и *Г* полностью аналогичен склону, изученному в северо-восточном Предкавказье. По-видимому, он продолжается непрерывно во всем секторе моря от профиля *В* до берега.

Подошва турона на профиле *В* воздымается от глубины 3900 м на 95-м км до 500 м на 300-м км. По ней отмечается несколько слабо выраженных антиклинальных перегибов и структурных террас, затухающих в вышележащих отложениях. Склон платформы ограничен с севера погребенным продолжением Мангышлакской мегантиклинали. На профиле *В-2*, проходящем вблизи западного берега п-о. Мангышлак, мегантиклиналь еще хорошо выражена антиклинальным перегибом. На профиле *В* антиклинальный перегиб выражен уже чрезвычайно слабо по опорному горизонту, соответствующему подошве неокома, который впервые отмечается в районе 255—305 км, и по отражениям из юрской толщи. Вверх по разрезу перегиб приобретает вид структурной террасы.

Южно-Бузачинский прогиб на профиле *В* имеет вид узкой и слабо прогнутой синклинали, которая также сглаживается вверх по разрезу. Наивысшая отметка подошвы неокома на оси морского продолжения Мангышлакской мегантиклинали по профилю *В* равна 1200 м, наиболее глубокая по оси Южно-Бузачинского прогиба 1300 м. Для подошвы турона соответствующие величины равны 650 и 700 м.

Непосредственно к северу от прогиба начинается довольно крутое воздымание мезозойских отложений, сопровождающееся выклиниванием мела и соответствующее южному крылу Северо-Бузачинского поднятия. Здесь наивысшая прослеженная отметка подошвы неокома составляет 400 м. Таким образом, на рассмотренном участке отмечается почти полное замыкание Мангышлакской мегантиклинали и Южно-Бузачинского прогиба. Первая вырождается в сравнительно узкую структурную террасу, примыкающую практически вплотную к крылу Северо-Бузачинского поднятия. Очевидно, дальше на запад Мангышлакская мегантиклиналь полностью замыкается, и Северо-Бузачинское поднятие становится краевым поднятием эпигерцинской платформы.

Наиболее приподнятая часть Северо-Бузачинского поднятия не пересечена сейсмическим профилем, так как совпадает с весьма мелководным участком моря, который оказался недоступным для сейсмического судна. Существование здесь мелководья может быть морфологическим выражением Северо-Бузачинского поднятия. На юго-западном конце профиля *В-1* прослеживается уже северное крыло поднятия, характеризующееся погружением подошвы неокома с глубины 400 м до 550 м.

Поднятие ограничено с севера пологим, но широким прогибом, который, по-видимому, является продолжением Северо-Устюртского. Глубина залегания подошвы неокома в прогибе составляет в среднем 500 м. Глубже прослеживается значительное количество отражающих границ, стратиграфическая приуроченность которых не установлена. По ним прогиб выражен значительно лучше. Еще глубже, в интервале 2500—4500 м, прослеживаются довольно многочисленные отражающие площадки с крутыми и разнонаправ-

ленными падениями, которые в совокупности создают впечатление интенсивной складчатости, погребенной под наложенным прогибом. По гравитационной и магнитной характеристике прогиб является зоной максимума, наивысшего на всей линии Махачкала — Гурьев. Совместное рассмотрение данных гравиметрии, магнитометрии и сейсморазведки наводит на мысль о том, что здесь мы имеем дело с более приподнятым залеганием кристаллического фундамента, чем на Северо-Бузачинском поднятии. Упомянутые разнонаправленные отражающие площадки, в таком случае, могут принадлежать верхнепалеозойскому складчатому комплексу. В районе 430—440 км на глубине свыше 2500 м по сейсмическому материалу отмечаются осложнения, которые могут быть связаны с развитием погребенных нарушений. Характер залегания глубинных отражающих границ к северу от этой зоны меняется: они приобретают более упорядоченное залегание.

Вышележащие отложения (мезо-кайнозой) не затрагиваются предполагаемым нарушением. Возможно, что это глубинное нарушение является границей между докембрийской и палеозойской платформами.

В районе 432—457 км прослежено пологое антиклинальное поднятие, осложненное на северном крыле погребенным соляным куполом. По своему структурному облику и положению в плане оно представляется аналогом или прямым продолжением Южно-Эмбенского поднятия и может быть названо Северо-Каспийским. Наличие прогиба между Северо-Каспийским и Северо-Бузачинским поднятиями свидетельствует против предположения о соединении Южно-Эмбенского поднятия с Северо-Бузачинским.

Открытие соляного купола, который назван Морской II, позволяет наметить в море достоверную точку для проведения южной границы распространения солянокупольной тектоники. Севернее расположена типичная межкупольная депрессия, а за ней хорошо выраженный соляной купол, названный Морской I. Соляное ядро купола Морской I выходит за верхнюю границу сейсмического освещения разреза (250—300 м).

Таким образом, основные результаты, полученные сейсмическими исследованиями на Северном Каспии в 1958 г., заключаются в следующем.

1. Прослежена четкая граница между альпийской геосинклинальной областью и эпигерцинской платформой, выраженная системой нарушений, что при сопоставлении с аналогичным характером сочленения этих областей на юго-востоке моря позволяет предполагать наличие глубинного разлома, разделяющего их на всей акватории Каспия.

2. Отмечено почти полное затухание Мангышлакской мегантиклинали в 50 км от западного берега п-о. Мангышлак, в связи с чем исключается ее прямая связь с какими-либо поднятиями северо-западного берега моря.

3. В противоположность затуханию Мангышлака установлено хорошо выраженное морское продолжение Северо-Бузачинского поднятия.

4. Открыт антиклинальный перегиб, принадлежащий Северо-Каспийскому поднятию, которое представляется аналогом Южно-Эмбенского или его прямым продолжением.

5. Установлено наличие мезозойского прогиба, отделяющего Северо-Бузачинское поднятие от Северо-Каспийского.

6. Открыты два соляных купола — Морской I и Морской II, что позволило уточнить положение южной границы распространения солянокупольной тектоники в пределах Северного Каспия.

7. Предположительно намечены область сравнительно неглубокого залегания палеозойского складчатого фундамента и погребенный разлом, отделяющий эту область от докембрийской платформы.

В заключение авторы выражают свою глубокую признательность акад. А. Л. Яншину и А. А. Борисову за весьма ценные советы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
геофизических методов разведки

Поступило
17 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. П. Вартанов, В. А. Корнев, Сборн. Разведочная и промысловая геофизика, в. 29 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

В. Н. ВЕКШИНА

ЗОНА С EBRIA ANTIQUA SCHULZ НИЖНЕГО ОЛИГОЦЕНА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

Палеогеновые отложения Западно-Сибирской низменности изучаются многими палеонтологами. Выработана унифицированная схема их расчленения на основании результатов изучения фораминифер, радиолярий и остракод (²). Установлены палеоцен, эоцен и нижний олигоцен.

Материал по диатомовым и жгутиковым водорослям дает возможность внести в данную схему некоторые коррективы, касающиеся переходных слоев от эоцена к нижнему олигоцену. Эти слои относятся к так называемой верхней радиоляриевой толще, по существующему представлению, слагающей верхнюю часть эоцена. Литологически верхняя радиоляриевая толща представлена диатомовыми и опоковидными глинами. Она характеризуется обильными органическими остатками, имеющими главным образом кремнистый состав скелета. Кроме диатомовых и жгутиковых водорослей к таким органическим остаткам относятся радиолярии, а также песчаные раковинки фораминифер. В распределении этих организмов отмечено определенное соотношение. Радиолярии распространены по всей толще, от подошвы до кровли, причем намечается два комплекса их: в нижней части — с Ellipsoxiphus chabacovi Lipm., в верхней части — с Heliodiscus lentis Lipm. Фораминиферы встречаются обычно совместно с Ellipsoxiphus chabacovi Lipm. и не заходят в вышележащие слои с Heliodiscus lentis Lipm. Несмотря на то что для верхних слоев верхней радиоляриевой толщи фораминиферы не характерны, вся она была отнесена к зоне со Spiroplectammina carinata Orb. (²) — по названию характерного вида фораминифер из нижних слоев толщи.

Диатомовые и жгутиковые водоросли составляют подавляющее количество остатков организмов верхней радиоляриевой толщи, о чем свидетельствует состав ее пород (диатомиты, трепела). Среди водорослей резко различаются два характерных комплекса. Первый из них приурочен к нижней части толщи, охарактеризованной фораминиферами и радиоляриями, второй находится в верхней части, также охарактеризованной радиоляриями, но почти не содержащей фораминифер. Распространение вышеуказанных комплексов ископаемых показано на рис. 1.

Верхняя радиоляриевая толща подстилается «немыми» опоками и опоковидными аргиллитоподобными глинами среднего — нижнего эоцена, с которым вместе составляет люлинворскую свиту, и перекрывается отложениями зоны с Elphidium rischtanicum Bycova, относящимися к чеганской свите.

Данные о возрасте зоны с первым комплексом диатомовых согласуются с определением возраста по радиоляриям и фораминиферам, второй же комплекс указывает на более молодой (нижнеолигоценовый) возраст содержащих его отложений, чем показывают радиолярии.

В настоящей работе мы обсуждаем материалы, касающиеся горизонта со вторым комплексом диатомовых, залегающим выше комплексов со Spi-

roplectammina carinata Orb. и Ellipsoxiphus chabacovi Lipm., с одной стороны, и ниже комплекса с Elphidium rischtanicum Bycova—с другой. Интересующие нас слои прослежены в следующих скважинах. На востоке — в Ларьякской 1Р (272—346 м), Тымской 1Р (94,7—100,4 м), на западе — в Кузнецовской 1Р (10—15 м), Буткинской 1Р (77—80 м), Тюменской 1Р (102—236 м), Покровской 2Р (219—226 м), Каменско-Гусельниковской 1К (86—143 м), Лучинкинской 6К (178—191 м), 7К (211—228,5 м), профиля Ново-заимка — Ишим 5К (224—264 м), 11К (224—299 м), 13К (257—281 м), 14К (231—267 м), 16К (260—311м), на юге по профилю Курган-

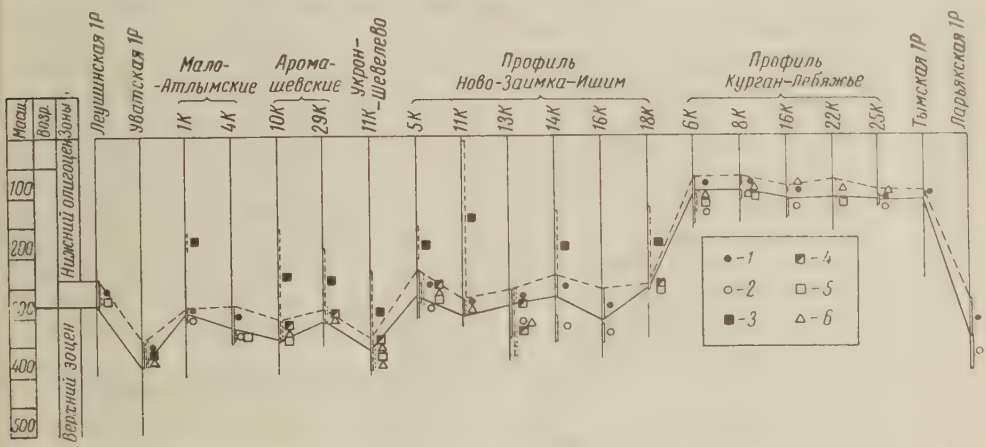


Рис. 1. Распространение комплексов диатомовых, кремневых жгутиковых водорослей, радиолярий и фораминифер в верхнепалеогеновых отложениях Западно-Сибирской низменности по разрезам скважин. Комплекс диатомовых: *1* — с Ebria antiqua Schulz нижнего олигоцена, *2* — верхнеэоценовый. Комплекс фораминифер: *3* — с Elphidium rischtanicum Bycova нижнего олигоцена, *4* — плохой сохранности, *5* — со Spiroplectammina carinata Orb. верхнеэоценовый. Комплекс радиолярий: *6* — верхней радиоляриевой толщи верхнего эоцена

Лебяжье 6К (72,4—91,7 м), 8К (69,7—86,2 м), 9К (27,2—37,6 м), 16К (91,4—95,7 м), 25К (103—107 м), в Октябрьской 1К (258—287 м), на севере — в Леушинской 1Р (241—280 м), Мало-Атлымских 1К (282—293 м), 3К (178—316 м) и 4К (278—318 м) и в центральных районах — в Ароматевской 30К (285—291 м), Покурской 1Р (265—410 м), Уватской 1Р (343—385 м) и Омской 1Р (450—471 м).

Описываемые слои выделяются литологически. Они характеризуются признаками, как бы переходными от люлинворской к чеганской свите: здесь еще проявляется опоковидность, свойственная люлинворской свите, но в то же время породы приобретают уже зеленоватый оттенок, характерный для чеганской свиты. В центральных районах это — глины бейделлитовые, в западных и южных районах — глины кремнистые и диатомиты.

Характерный комплекс водорослей составляют следующие виды: из кремневых жгутиковых* — Ebria antiqua Schulz, E. antiqua var. rectangularis Schulz (породообразующие формы), Dictyocha rotundata Schulz (незначительно уступающая им по количеству) и некоторые другие, а из диатомовых особое значение приобретают Hyalodiscus sp., Stephanopyxis marginata Grun., Pyxilla gracilis Temp. et Forti и новый вид Pyxilla oligocaenica Jouse.

Все массовые и характерные эоценовые виды, встречающиеся в подстилающих отложениях, не исчезают в этих слоях совсем, но встречаются чрезвычайно редко, спорадически по разрезу и единичными экземплярами,

* В настоящее время имеются данные, свидетельствующие о зоологической природе эбрий, но мы не решаемся изменить систематического положения этих организмов до полного выяснения вопроса.

так что в каждом отдельно взятом разрезе флора водорослей выглядит значительно беднее, чем в предшествующую эпоху (хотя в отдельных случаях, например в Ларьякской скважине № 1Р, этого не наблюдается). Однако в общем итоге состав видов от эоцена к рассматриваемому времени меняется мало.

Широкое распространение вышеупомянутых кремневых жгутиковых водорослей дает нам основание выделить верхние слои верхней радиоляриевой толщи в особую зону, наименовав ее по доминирующей форме зоной с Ebria antiqua Schulz. Комплекс диатомовых этой зоны обнаруживает очень большое сходство с диатомовыми нижнего горизонта харьковского яруса Украины, Воронежской и Курской обл., а также с водорослями из коричневато-шоколадных глин, разделяющих на юге Пензенской обл. эоценовые породы от нижнеолигоценовых. С этими флорами насчитывается до 35 общих форм, в число которых входят все массовые и характерные виды. Полная аналогия наблюдается и в составе кремневых жгутиковых водорослей. На основании этого можно предполагать, что сравниваемые комплексы являются синхронными. Нижнеолигоценовый возраст зоны с Ebria antiqua Schulz большей очевидностью доказывается еще и тем фактом, что в подстилающих эту зону слоях распространен комплекс диатомовых, верхнеэоценовый возраст которого хорошо подтверждается сравнением его с аналогичными верхнеэоценовыми флорами водорослей из Калифорнии ([4]) и Швеции ([1]), имеющими с ним до 60% общих видов.

По литологии рассматриваемая зона ближе к чеганской свите, чем к люлинворской; поэтому мы считаем правильным перенести ее из состава люлинворской свиты — в чеганскую.

Ю. Х. Липман и А. Н. Горбовец по комплексу радиолярий с Heliodiscus lentis Lipm. относят ее к верхнему эоцену, а по литологии — к люлинворской свите. Несмотря на то что здесь почти отсутствуют фораминиферы, а единичные находки эоценовой Spiroplectammina carinata Orb. (Леушинская 1Р, 270—280 м) и Elphidium rischtanicum Bycova, характерного в Западной Сибири для нижнеолигоценовых отложений (Уватская 1Р, 4343—385 м), скорее указывают на переходный характер слоев, все же М. В. Ушакова относит их тоже к верхнему эоцену и люлинворской свите.

Как указывалось выше, в диатомовом комплексе также чувствуется сильное влияние верхнеэоценовой флоры.

Для обоснования границ этих двух подотделов третичной системы мы дополнительно привлекаем аргумент тектонического порядка, выдвинутый А. Л. Яншиным ([2]). По данным этого исследователя, эоцен и олигоцен на обширных пространствах являются не условными, а естественными подразделениями третичной системы. Эти два подотдела разграничены эпохой крупных тектонических движений и весьма значительных палеогеографических изменений, распространявшихся на большую часть Европы и прилегающие части Азии. В связи с погружением Германии и Польши поперек Европы образовался пролив, по которому холодные воды Северного моря проникли на территорию Украины, Северного Кавказа и Поволжья. Благодаря этим изменениям прекратилось отложение карбонатных илов, которые были распространены на значительной площади существовавшего здесь в верхнем эоцене залива Средиземного моря. Вместо этих осадков во многих местах начали отлагаться кремнистые породы.

Таким образом, задача точного проведения границы эоцена и олигоцена сводится к изучению ископаемой флоры и литологического состава пород для установления слоев, отложение которых соответствовало моменту возникновения прямого морского сообщения наших третичных бассейнов и бассейнов Северной Атлантики через территорию Германии и Польши. К слоям, возникшим в период тектонических движений на границе эоцена и олигоцена, на Украине относятся отложения харьковской свиты, представленные глинами, кремнистыми, зеленовато-серыми, и глауконитовыми породами, залегающими на мергелях киевской свиты.

Об общности палеогеографических условий накопления харьковской свиты в пределах Европейской части СССР и отложений зоны с Ebria antiqua Schulz в Западно-Сибирской низменности свидетельствует значительное сходство водорослевых комплексов, а также сходный литологический состав пород. Вследствие этого мы вправе заключить, что зона Ebria antiqua Schulz относится к нижнему олигоцену и что граница между ним и эоценом пройдет по подошве указанной зоны. Возвращаясь к унифицированной стратиграфической схеме, мы находим, что расчленение верхней радиоляриевой толщи в ней отражено не точно. Неясно, какой объем придается зоне со Spiroplectammina carinata Orb.: обнимает ли она в целом верхнюю радиоляриевую толщу или принята в узком значении по распространению собственно Spiroplectammina carinata Orb. В списке фауны и флоры, приводимом для ее обоснования, отсутствуют диатомовые и жгутиковые водоросли, а также распространенный вместе с ними Heliodiscus lentis Lipm. Это тем более непонятно, что в перекрывающей ее чеганской свите нижние слои отнесены к верхнему эоцену, хотя для них не приведены какие-либо особые формы фауны и флоры по сравнению с вышележащей, несомненно, олигоценовой частью этой свиты.

Что представляют собой верхнеэоценовые слои чеганской свиты, остается неизвестным. Будет совершенно правильным считать их зоной с Ebria antiqua Schulz с поправкой возраста на нижний олигоцен*.

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья

Поступило
21 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Жузе, Тр. Бот. инст. АН СССР, **37**, (1952). [2] Тр. межведомствен. совещ. по стратиграфии Сибири, М., 1957. [3] А. Л. Яншин, Геология Северного Приаралья, М., 1953. [4] T. Kanaya, Rep. of the Tohoku University Sendei, Japan, Ser. 2 Geology), **28** (1957).

* Выделение автором в палеогене Западной Сибири хорошо прослеживающегося на большие расстояния горизонта с особой флорой жгутиковых и диатомовых водорослей имеет большое значение для стратиграфического сопоставления разрезов, построения структурных карт и т. д. Представляют интерес и соображения автора о возрасте этого горизонта. Однако последний вопрос отнюдь не может считаться решенным. Ведь автор основывает свои выводы главным образом на сходстве водорослевой флоры слоев с Ebria antiqua и харьковской свиты Украины. Однако стратиграфия последней еще недостаточно ясна, и не исключена возможность, что к ней относят слои, в действительности имеющие разный возраст. В частности, кремнисто-глауконитовые породы на востоке Украины, из которых описана «харьковская» флора водорослей, по мнению ряда исследователей (Б. П. Жинченко, Г. П. Леонов, Ю. П. Никитина, В. П. Семенов), представляют собою фацию верхней части фораминиферовых мергелей Северного Кавказа и, следовательно, относятся еще к эоцену. Кроме того, одинаковый комплекс жгутиковых и диатомовых водорослей при сходстве палеогеографических условий мог существовать на Украине и в Западной Сибири в несколько различное геологическое время.

Лишь более детальные работы по изучению истории развития различных групп ископаемой фауны и флоры палеогеновых бассейнов СССР могут окончательно решить вопрос о возрасте слоев с Ebria antiqua Западно-Сибирской низменности. *А. Л. Яншин.*

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

АРХЕОЦИАТОВЫЕ ТАФОЦЕНОЗЫ КЕМБРИЯ БАССЕЙНА РЕКИ ОЛДЫНДЫ НА БАЙКАЛЬСКОМ НАГОРЬЕ

Со времени открытия остатков археоциат кембрия в 1933 г. по р. Олдынде этот район посещался многими исследователями, которые успешно открывали новые точки с остатками фауны и начали разрабатывать стратиграфию кембрийских отложений района. Как известно, раньше в пределах Байкальского нагорья кембрийские отложения даже не предполагались. Все сборы фауны археоциат поступали в руки автора. В настоящее время палеонтолого-стратиграфическое изучение кембрия этого района продвинулось весьма существенно и его результаты ныне могут оказать существенную помощь в выделении аналогичных образований как в смежных частях нагорья, так и в прилегающих к нему соседних геотектонических областях.

По материалам сборов экспедиции 1933 г., сборов А. К. Гусевой 1945 г. и сборов А. Н. Булгатова последних лет, монографически обработанным автором, а также на основе данных А. Н. Булгатова по стратиграфии кембрия бассейна р. Олдынды, разрез (снизу вверх) представляется в следующем виде:

1. Песчаники кварцитовидные, серые и светло-серые, с прослоями и линзами гравелитов, состоящих из обломков кварца.

2. Песчаники серые, светло-серые и темные, песчаники кварцитовидные с прослоями и линзами внутриформационных конгломератов. Галька песчаниковая, до 10—15 см в поперечнике.

3. Покровные эффузивы и их туфы, переслоенные с темными и зелеными сланцами. Эффузивы преимущественно основного состава . . . . . Мощность 100—150 м.

4. Известняки массивные и брекчиевидные, перемежающиеся с грубообломочными внутриформационными конгломератами, состоящими из глыб и валунов известняков крупного размера. В верхах преобладают светлые известняки. Мощность этой пачки 30—40 м. В обломках известняков, включенных в конгломераты, и в карбонатной же цементирующей массе установлено распространение остатков археоциат и водорослей кембрия. По прежним определениям автора здесь были установлены: Ajacicyathus sp., A. cf. intracostatus Vologdin, Coscinocyathus sp., C. digitiformis Vologdin, C. dianthus Bornemann, C. kidymiticus Vologdin, C. cf. elegans Vologdin, Archaeofungia sp., Tersicyathus sp.

В составе монографически изученных форм выявлены: Archaeolynthus sp., Arch. burgastaiensis Vologdin, Arch. copulatus Vologdin, Vacuocyathus callosus Vologdin, V. levis Vologdin, V. sp., Ajacicyathus arintschensis Vologdin, A. aff. flexus Vologdin, A. artecaveatus Vologdin, A. cf. artecaveatus Vologdin, A. dwigthi (Walcott), A. tomicus Vologdin, A. moori Vologdin и др.

По материалам коллекции А. К. Гусевой автором отсюда были определены остатки сифонниковых водорослей и в большом количестве виды эпифитоновой флоры (красные водоросли), что позволило в общем проследить связи всего тафоценоза со многими районами распространения нижнего

кембрия от о. Сардиния на далеком западе и до Сихотэ-Алиня. Многие формы оказались общими с местонахождениями Салаира, Кузнецкого Алатау, Западного и Восточного Саянов. В 1960 г. автором по свежим сборам А. Н. Булгатова из того же горизонта дополнительно выявлены: Ajacicyathus multiseptatus Vologdin sp. n., Loculicyathus aff. tolli Vologdin, Taylorcyathus sp., Labyrinthomorpha cf. tolli Vologdin, Poletaevacyathus sp., Rugosa — Archaeophyllum sp. (? A. aff. edelsteini Vologdin), Pteropoda — Hyolithes sp., Algae (Rhodophyta) — Epiphyton sp. (sp. n.). В результате этого в 4-й пачке устанавливается непосредственная палеогеографическая и стратиграфическая связь с районом д. Камешки на западном склоне Восточного Саяна и рядом других районов Сибири.

5. Эффузивы кислого и основного состава и их туфы, наблюдаемые в переслаивании . . . . . Общая мощность в 60—70 м.

6. Песчаники зеленые, переслаивающиеся с песчанистыми и глинистыми сланцами . . . . . Мощность 100—200 м.

7. Известняки то светлые, то темные, пятнистые с остатками археоцнат, птеропод и красных водорослей, представленных видами: Ajacicyathus proskuriakovi Toll, A. sp. (sp. n.), Coscinocyathus dianthus Bornemann, C. cf. elongatus Vologdin, C. cf. corbicula Walcott, C. sp. (sp. n.), Loculicyathus tolli Vologdin, L. sp., Archaeocyathus cf. atlanticus Billings, Arch. sp., Tabulacyathus sp. (? sp. n.), Rhabdocnema sp., Hyolithes sp., Algae — Epiphyton fasciculatum Chapman, E. sp. (sp. n.).

Несмотря на значительно более высокое стратиграфическое положение отмеченного тафоценоза, он сохраняет значительную связь с отмеченным в 4-й пачке, а также и с рядом местонахождений Восточного и Западного Саянов, в частности и с камешковским горизонтом. Наличие своеобразных форм, притом весьма многих, отсутствующих в камешковском горизонте, заставляет считать, что тафоценозы 4-й пачки, камешковский и 7-й пачки имеют самостоятельное положение в разрезе нижнего кембрия, именно в такой их последовательности. При этом в возрастном отношении 7-я пачка явно тяготеет к самым низам торгашинской свиты, которые у геологов Красноярского края получили особое название «базаихинского» горизонта. Автором и его сотрудниками из слоев базаихинского горизонта в 1960 г. собраны обильные новые сборы, что позволяет рассчитывать на то, что вопрос, вероятно, удастся разрешить окончательно.

Мощность горизонта, или 7-й пачки, А. Н. Булгатов определяет в 10—20 м.

8. Известняки светлые, массивные, лишенные видимых остатков фауны или флоры. . . . . Мощность до 100 м.

На этом разрез кембрия бассейна р. Олдынды и заканчивается, хотя не исключена возможность, что в условиях синклинориев в соседних районах Байкальского нагорья будут обнаружены и более высокие слои. Для района р. Янгуд это уже установлено Л. И. Салопом по геологическим данным и автором — по данным изучения обильных палеонтологических материалов ([1, 2]).

В работе автора, посвященной результатам изучения палеонтологических материалов из бассейна р. Витима ([1]), впервые нижний и средний кембрий нагорья получили относительно дробное стратиграфическое деление на зоны. В дальнейшем ([2]) в «сибирециатовой» зоне отмечены еще три вида этмофилов, для нее характерных. При выделении этих зон были использованы и материалы по трилобитам.

Сопоставление данных бассейна р. Витима с отмеченными выше для бассейна р. Олдынды позволяет 4-ю пачку уверенно отнести к верхней янгудасписовой зоне автора. Между тем, тафоценоз, обнаруженный в 7-й пачке, не поддается точному сопоставлению с каким-либо из выделенных в бассейне р. Витима. Считаясь с представлением о достаточно детальном прослеживании разреза нижнего кембрия в бассейне р. Витима, с помощью палеонтологических материалов 7-ю пачку, с ее археоциато-хиолито-водо-

рослевым тафоценозом, можно считать примерно соответствующей губково-водорослевой зоне района р. Правого Мамакана и чанселориевой зоне бассейна р. Янгуд. Опираясь на данные о водорослях, 7-ю пачку можно скорее всего сопоставить с первой зоной — губко-водорослевой. По отношению к ней тафоценоз 7-й пачки оказывается викарирующим. Его можно назвать локулициатовым.

Таблица 1

Корреляция палеонтологических зон

Отделы	Ярусы	Бассейн р. Олдынды	Бассейн р. Витима
Средний кембрий	Амгинский		Тонкинелловая Ориктоцефаловая Верхняя водорослевая Кутинелловая
Нижний кембрий	Ленский		Редлихиновая Сибирециатовая
		Локулициатовая	Чанселориевая
			Губко-водорослевая Хиолитовая
	Алданский	Верхняя янгудасписовая	
			Озагиевая Средняя янгудасписовая Нижняя янгудасписовая
	Коленеканский		Мамаканская толща, пока на зоны не расчлененная

Произведенный выше анализ стратиграфического значения археоциатовых тафоценозов показывает, что наиболее дробное расчленение вмещающих отложений получается при массовости совместно находимых форм. Чем комплекс больше, тем короче возрастной диапазон вмещающей пачки или слоя, но, конечно, при предельно точном определении форм.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
19 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Вологдин, ДАН, **121**, № 4 (1958). [2] А. Г. Вологдин, ДАН, **129**, № 5 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

И. Т. ЖУРАВЛЕВА и Л. Н. РЕПИНА

О СОПОСТАВЛЕНИИ НИЖНЕКЕМБРИЙСКИХ ГОРИЗОНТОВ САЯНО-АЛТАЙСКОЙ ОБЛАСТИ И СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 VI 1960)

В геосинклинальном нижнем кембрии юга Сибири в последние годы твердо установлен последовательный ряд комплексов трилобитов и археоциат, соответствующих следующим горизонтам (снизу вверх): базаихскому, санаштыкгольскому, солонцовскому и обручевскому ([2],[3]). Подобная последовательность горизонтов, хотя и оспариваемая до сих пор некоторыми авторами* ([1],[9]), проверена на многочисленных разрезах Восточного и Западного Саянов, Кузнецкого Алатау, Горной Шории и Алтая ([2-5], [6]) и сейчас уже сомнений не вызывает. Однако сопоставление упомянутых выше горизонтов с нижнекембрийскими горизонтами Сибирской платформы ([8]) до последнего времени было недостаточно уверенным.

Лишь в отложениях обручевского и еланского горизонтов давно были известны очень близкие комплексы трилобитов и археоциат, позволяющие достоверно параллелизовать их между собой. По археоциатам хорошо сопоставляются солонцовский горизонт юга Сибири и кетемский Сибирской платформы. Нижележащие горизонты платформы и юга Сибири до последнего времени содержат очень мало общих форм. Поэтому каждая дополнительная находка платформенных форм в составе геосинклинальных комплексов нижнего кембрия приобретает исключительно важное значение.

Полевые исследования, проведенные летом 1959 г. И. Т. Журавлевой совместно с Д. И. Мусатовым ([1]) в Батеневском кряже, дают новый материал по рассматриваемому вопросу.

Здесь, в 6—8 км к северу от пос. Боград, и крупном массиве известняков нижнего кембрия (большеербинская свита) довольно отчетливо вырисовывается отмеченная впервые Д. И. Мусатовым простая синклинальная складка широтного простирания. В пределах ее северного крыла (северный разрез) наблюдается следующая последовательность напластования (снизу вверх):

1. Светло-серые и розоватые, массивные, реже — брекчированные известняки с остатками водорослей (онколиты до 5 см в поперечнике) и единичными брахиоподами (?). Видимая мощность — более 300 м (основание не вскрыто).

2. Розоватые известняки с онколитами постепенно сменяются светло-серыми массивными известняками с редкими Epiphyton. Видимая мощность 40 м.

3. Темно-серые, затем черные, массивные и плитчатые известняки. В плитчатых разностях встречены Bulaiaspis taseevica Rep. и массовые Olenellidae, относящиеся к новому роду Fallotaspidella Rep. Видимая мощность 100 м.

4. Светло-серые массивные тонкокристаллические известняки, с редкими Epiphyton. Мощность 400—450 м.

* Возраст санаштыкгольского горизонта по схемам А. Г. Вологдина ([1]) и А. Г. Сивова ([9]) — середина или верхи среднего кембрия; обручевского — низы среднего кембрия.

5. Светло-серые, массивные, местами слегка брекчированные известняки с Epiphyton и археоциатами: Archaeolynthus solidimurus (Vologd.), Archaeolynthus sp., Ajacicyathus khemtschikensis (Vologd.), Ajacicyathus? sp. n., Robustocyathus gen. et sp. n., Ethmophyllum sp., Ladaecyathus? sp. n., Coscinocyathus dianthus Born., Coscinocyathus sp., Formosocyathus sp. n., Thalamocyathus sp., Clathricyathus? sp., Szecyathus cylindricus Vologd., Szecyathus sp. Мощность до 200 м.

Трилобиты слоя 3 были впервые найдены Р. Б. Карпинским; впоследствии сборы повторялись В. Д. Томашпольской, а летом 1959 г.— Д. И. Мусатовым ([4]) и И. Т. Журавлевой. Слои 1—3 круто падают к югу, с углами падения до 70—80°. На другом южном крыле синклинали (южный разрез) слои прослежены снизу вверх:

1. Известняки черные, плитчатые, тонкокристаллические, лишенные органических остатков.

2. Известняки полосчатые темно- и светло-серые, местами окремнелые с археоциатами: Archaeolynthus sp.. Ajacicyathus sp., Coscinocyathus? sp. Видимая мощность 150 м.

3. Массивные розоватые и светло-серые известняки с Epiphyton и археоциатами: Archaeolynthus sp., Ajacicyathus sp., Loculicyathus sp., Ethmophyllum? sp., Coscinocyathus? sp. Видимая мощность их свыше 200 м.

4. Черные и темно-серые плитчатые известняки с археоциатами: Ajacicyathus sp., Archaeolynthus sp., Robustocyathus sp., Coscinocyathus sp., Urcyathus? sp., Thalamocyathus howelli (Vologd.). Видимая мощность около 200 м.

5. Светло-серые массивные тонкокристаллические известняки с археоциатами: Archaeolynthus nalivkini (Vologd.), Archaeolynthus cf. tubexternus (Vologd.), Ajacicyathus khemtschikensis (Vologd.), Ajacicyathus amplus (Vologd.), Robustocyathus? sp., Ethmophyllum sp., Lomlicyathus membranivestites Vologd., Tercyathus sp., Clathricyathus? sp., Coscinocyathus chomentovskii Vologd., Coscinocyathus sp., Clathricoscinus sp., Asterocyathus sp., Thalamocyathus sp., Dictyocyathus cf. tuvaense Vologd., Protopharetra ertaschkense Vologd., Batchatocyathus sp., Szecyathus sp. и трилобитами: Alataja sp., Poliellaspis sp., Bonnia sp.; встречены многочисленные Epiphyton. Видимая мощность известняков свыше 600 м.

Слои южного крыла падают к северу и северо-западу, с углами падения 50—80°.

Известняки слоев 1 и 2 южного разреза не вскрыты в северном и надстраивают разрез книзу. Археоциаты из слоя 2 и 3 южного разреза соответствуют обедненному базаихскому горизонту юга Сибири. На северном крыле в низах разреза археоциаты отсутствуют. Черные известняки слоя 3 северного крыла содержат Bulaiaspis taseevica Rep., руководящую форму толбачанского горизонта ленского яруса. Тот же слой (с 4 южного крыла) на южном крыле синклинали охарактеризован археоциатами базаихского горизонта юга Сибири.

Светло-серые массивные известняки слоев 4 и 5 северного крыла и слоя 5 южного крыла, слагающие ядро синклинали, на основании встречающихся в них остатков археоциат и трилобитов должны соответствовать по возрасту санаштыкгольскому горизонту ленского яруса нижнего кембрия.

Изложенные выше данные уточняют предложенную ранее авторами совместно с В. В. Хоментовским схему сопоставления платформенных и геосинклинальных горизонтов нижнего кембрия ([2]).

Основываясь на одновозрастности слоев с Bulaiaspis и слоев с археоциатами базаихского комплекса, мы приходим к убеждению, что базаихский горизонт в большей своей части должен соответствовать толбачанскому горизонту по шкале Сибирской платформы.

Санаштыкгольский горизонт, как лежащий выше, должен быть, по нашему мнению, сопоставлен с олекминским горизонтом. Правомочность подобного сопоставления подтверждается находками представителей рода

Inouyina Pol., характерного для санаштыкгольского горизонта юга Сибири, совместно с олекминским комплексом трилобитов в колбинской свите р. Маны Восточного Саяна ([5], [6]), а также отдельных платформенных форм, таких как Tungusella Rep., среди санаштыкгольского комплекса (р. Мрассу, Горная Шория — р. Гукит, Забайкалье).

Солонцовский горизонт по ряду общих форм трилобитов и археоциат (Proerbia torgaschinica Rep., Claruscyathus solidus (Vologd.,) Claruscyathus billingsi (Vologd.), Archaeocyathus latus (Vologd.)), а также по своему стратиграфическому положению (выше санаштыкгольского и ниже обручевского горизонтов ([2])) сопоставляется с кетеменским горизонтом Сибирской платформы.

Одновозрастность обручевского и еланского горизонтов сомнений не вызывает (общим является подавляющее большинство родов и видов трилобитов Edelsteinaspis ornatus Lerm., Kooteinielia slatkowskii (Schm.), Erbia granulosa Lerm., Erbia sibirica (Schm.) и археоциат Erbocyathus heterovallum (Vologd.), Tegerocyathus edelsteini (Vologd.), Tegerocyathus abakanensis (Vologd.), Ethmophyllum ratum (Vologd.), Ethmophyllum grandiperforatum (Vologd.), Archaeocyathus kuzmini (Vologd.)). Исключительно интересным фактом является находка многочисленных представителей Olenellidae совместно с Bulaiaspis Lerm. (в слое 3 северного крыла синклинали). Эта находка подтверждает последние представления Лочмен-Бок ([8]) о широком вертикальном распространении Olenellidae, характерных для всего нижнего кембрия Северной Америки. Достоверные находки Olenellidae в отложениях ленского яруса Сибири (толбачанский горизонт) позволяют более смело сопоставлять ленский ярус с верхней оленеллусовой подзоной Северной Америки ([7],[10]).

Поступило
14 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Вологдин, ДАН, **111**, № 1 (1956). [2а] И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. В. Хоментовский, Бюлл. МОИП, отд. геол., **34**, № 2 (1959). [2б] ДАН, **123**, № 6 (1958). [2в] ДАН, **128**, № 5 (1959). [3] И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, ДАН, **129**, № 1 (1959). [4] Д. И. Мусатов, Геология и геофизика, № 2 (1961). [5] Л. Н. Репина, М. А. Семихатов, В. В. Хоментовский, ДАН, **110**, № 1 (1956). [6] Л. Н. Репина, ДАН, **121**, № 6 (1958). [7] Л. Н. Репина, В. В. Хоментовский, Геология и разведка, № 10 (1959). [8] Решения межведомственного совещания по разработке униф. страт. схем для Сибири, 1959. [9] А. Г. Сивов, Изв. Томск. политехнич. инст., 77, в. 2 (1953). [10] Ch. Lochman-Bolk. J. I. Wilson, J. Paleontol., **32**, № 2 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

В. Ф. КРАЕВ

ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЮРСКИХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД РАЙОНА КАНЕВСКИХ ГЛЯЦИО-ДИСЛОКАЦИЙ В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

В дислоцированном комплексе отложений Каневского района очень часто встречаются батские (J_2^{bt}) и келловейские (J_3^{cl}) глинистые породы. В литологическом отношении они изучены сравнительно слабо, а об их инженерно-геологических свойствах имеются лишь весьма скудные отрывочные сведения. Между тем, большинство из оползней Каневского оползневого района (а их насчитывается тут более пятидесяти) связаны именно с этими породами.

Выяснение причин возникновения и дальнейшей активизации оползней невозможно без глубокого анализа геолого-геоморфологических и гидрогеологических условий в сочетании с тщательным изучением всех факторов, способствующих проявлению оползневых деформаций. Особое внимание при этом должно быть уделено подробному изучению инженерно-геологических свойств пород, входящих в оползневой комплекс. В рассматриваемом случае это, прежде всего, относится к юрским глинистым породам.

Наша попытка ликвидации в какой-то степени серьезного пробела в изучении инженерно-геологических свойств этих пород основывается на данных инженерно-геологических исследований, произведенных в районе Каневских дислокаций Институтом геологических наук АН УССР совместно с «Укргидропроектом» в 1956—1957 гг.

Определения инженерно-геологических свойств юрских глинистых пород произведены по образцам ненарушенной структуры, отобранным из шурфов, и грунтоносам из колонковых скважин.

Исследованиям были подвергнуты наиболее часто встречающиеся в дислоцированном и оползневом комплексах пепельно-серые и голубовато-серые с миллиметровыми прослойками алеврита батские глины и темно-серые или желто-серые песчанистые, сравнительно вязкие глины келловея.

В стратиграфическом отношении эти литологические разности юрских пород в основном соответствуют верхнему горизонту бата и нижнему горизонту келловея. В вопросе фациальной принадлежности этих пород полной ясности еще нет, и лишь общие палеогеографические соображения (сравнительная близость береговой линии — северо-западного склона Украинского кристаллического щита) наряду с литологическими особенностями (относительная литологическая неоднородность) позволяют причислить их к образованиям шельфа юрского моря. Что касается самой литологической характеристики юрских глин, то она представляется нам, на основе данных описаний наших шлифов Н. М. Барановой и минералогических определений Т. А. Ткаченко, в следующем виде. Состав глинистых слоечков батских глин характеризуется преобладанием глинистого вещества, в котором рассеяны мельчайшие чешуйки серицита (иногда в значительном количестве), а также пелитовые (изредка алевритовые) зерна кварца; нередко в большом количестве встречается мелкий обуглившийся детритус; в алевритовых слоечках резко преобладают кварцевые алевритовые частицы. Структура батских глин пелитовая и алевро-пелитовая, текстура микрослоистая, что объяс-

К статье В. Ф. Краеса, стр. 1186

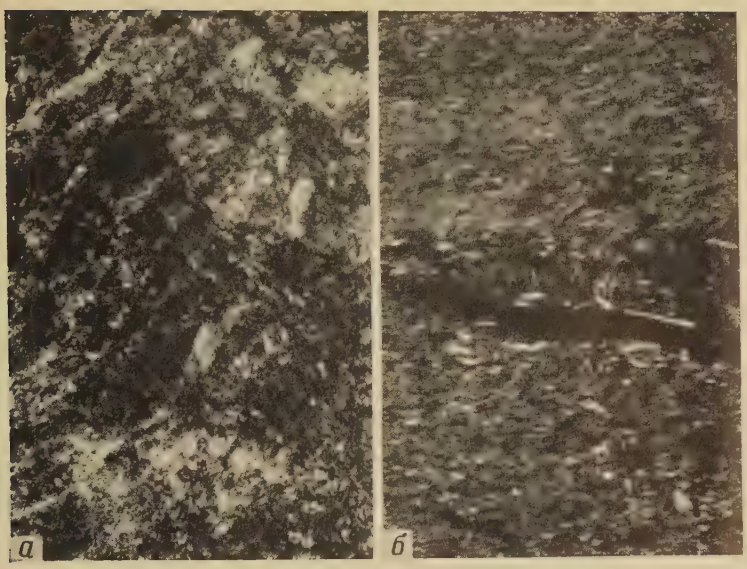


Рис. 1. Фотографии шлифов: *а* — батская глинистая порода из зоны смятия, скважина № 37, глубина 54,2 м; *б* — батская глинистая порода из ненарушенной зоны, скважина № 37, глубина 59,5 м. 80×; ник. +

К статье А. В. Мельника и В. В. Арасимовича, стр. 1235

Рис. 2. Продукты ферментативного гидролиза пектина. *1* — 0,5% раствор пектина; *2* — 0,5% раствор пектина + фермент; *3* — *15* — гидролизаты через 1; 2; 3; 4; 5; 6; 12; 24; 48; 72; 120; 240 и 288 час. от начала опыта; *16* — стандартный раствор галактуроновой кислоты

няется чередованием слоечков глинистого и алевритового состава. Минеральный состав характеризуется преобладанием кварца при наличии заметного количества глинистых минералов и небольшого количества гипса в легкой фракции; тяжелая фракция характеризуется непостоянным присутствием спорадически распространенных черных рудных минералов, пирита, циркона, рутила, барита, реже дистена, силлиманита и граната.

В составе келловейских глин в общей глинистой массе значительное место занимают разнозернистые частицы кварца; отмечены также аморфные карбонатные соединения. Структура глин алевропелитовая, текстура сплошная. В минеральном составе легкой фракции преобладает кварц, в незначительных количествах присутствуют полевые шпаты, слюда и гипс; тяжелая фракция характеризуется наличием черных рудных минералов, циркона, рутила, дистена, граната, гематита и лимонита.

Данные термических анализов тонкодисперсной части глин свидетельствуют о преобладании в составе глинистых минералов батских глин минералов группы гидрослюд; в составе келловейских глинистых пород глинистые минералы представлены группой монтмориллонита.

В ряде случаев были зафиксированы признаки смятия юрских глин в обнажениях и в образцах ненарушенной структуры из скважин. Особенно заметно выражены эти признаки деформированности у микрослоистых батских глинистых порд. Это хорошо видно при сопоставлении фотографий шлифов образцов батской глины из зоны смятия (рис. 1*а*) и из нижележащей ненарушенной зоны (рис. 1*б*): в первом случае обращает на себя внимание спутанная перемятая структура, что нашло выражение в различной ориентировке глинистых чешуйчатых минералов и серицита; расположение обуглившегося детритуса также свидетельствует о том, что первоначальная слоистая текстура нарушена.

В одной из скважин, пробуренной в пойме Днепра, таких зон смятия обнаружено несколько в интервале глубин от 3 до 49 м ниже уреза меженного уровня реки. В шлифах из промежуточных интервалов установлено наличие в породе многочисленных мелких трещин, заполненных глинистым веществом и серицитом. Все указанные признаки деформированности батских глинистых пород свидетельствуют как о значительной силе динамического воздействия ледника, так и о глубинах ледниковой экзарации в этом районе.

Данные микроагрегатных анализов свидетельствуют о литологической неоднородности этих пород, среди образцов которых в келловейских отложениях преобладают алевритовые глины, а в батских – глины. Первые содержат крупный алеврит (фракцию 0,1–0,05 мм) в количестве 18–39%; в незначительном числе в них имеются также мелкозернистые, среднезернистые и даже крупнозернистые песчаные частицы.

При общем немалом содержании пылеватых фракций (более 50%) соотношения в количествах крупнопылеватых (0,05—0,01 мм) и мелкопылеватых (0,01—0,005 мм) частиц в батских и келловейских глинистых породах не одинаковы: в первых преобладает мелкопылеватая фракция, во вторых — крупнопылеватая. Анализы дисперсного состава юрских глинистых пород с применением в качестве диспергатора пирофосфата натрия свидетельствуют об относительно слабой агрегированности частиц в батских глинах, дисперсный состав которых близок к микроагрегатному, и большей агрегированности пылеватых частиц в келловейских глинах, за счет «развертывания» которых количество глинистых частиц увеличивается примерно вдвое.

Представление о величинах основных показателей естественного состояния и главных физических свойств изученных глин дает табл. 1 (по всем приведенным показателям для каждой из сопоставляемых пород было сделано от 15 до 33 определений).

При сопоставлении данных определений обращает на себя внимание более плотное естественное сложение батских глинистых пород в сравнении с келловейскими и более высокие показатели пластичных свойств келловей-

Таблица 1

Инженерно-геологические показатели батских и келловейских глин района Каневских дислокаций

Показатель	Батские глинистые породы		Келловейские глинистые породы	
	пределы колебаний	средн.	пределы колебаний	средн.
Удельный вес (γ), г/см³	2,54—2,75	2,67	2,65—2,72	2,68
Объемный вес (Δ), г/см³	1,85—2,04	1,94	1,62—1,93	1,82
Объемный вес скелета грунта (δ), г/см³	1,41—1,85	1,57	1,30—1,55	1,43
Пористость (n), %	37,8—47,7	42,1	41,7—51,6	46,5
Естественная влажность (w), %	12,3—32,9	26,0	10,6—38,4	26,4
Максимальная молекулярная влагоемкость ($w_{макс}$), %	18,0—28,0	23,3	15,0—38,1	23,9
Показатели пластичных свойств:				
предел текучести (W_f), %	38—62	45	34—71	51
нижний предел пластичности (W_p), %	20—30	24	19—36	26
число пластичности (M_p)	13—34	21	13—43	25

ских глинистых пород. Если первое обстоятельство отражает естественный ход литогенеза, то второе является примечательным — хотя бы потому, что келловейские породы в сравнении с батскими характеризуются заметно меньшим содержанием глинистых фракций и повышенной песчанистостью.

Между тем, из 22 определений пластичных свойств этих пород лишь в 2 случаях число пластичности оказалось меньше 17. Показательны в этом отношении и сравнительные данные по средним значениям коэффициента гидрофильности K_h: для батских и келловейских глинистых пород они, соответственно, равны 1,23 и 2,35.

Однако, переходя к сравнительной оценке степени сжимаемости и сопротивления сдвигу этих пород, мы сталкиваемся с иными результатами: более сжимаемыми и менее устойчивыми на сдвиг оказались образцы батских глинистых пород. Так, максимальные величины модуля осадки e_p при p, равном 1; 2; 3 и 4 кГ/см², для батских и келловейских глинистых пород имеют соответствующие значения в 16; 31; 40 и 44 мм/м и 13; 27; 38 и 42 мм/м, а расчетные величины φ и c для первых равны 15° и 0,250 кГ/см² и для вторых 16°30′ и 0,450 кГ/см². Здесь со всей очевидностью сказывается влияние текстурных особенностей батских глин, ритмичное чередование 1—3-миллиметровых глинистых и алевритовых слоечков, что благоприятствует более быстрому удалению рыхло связанной воды при консолидации и способствует сдвиговым деформациям по плоскостям наслоения.

Таким образом, давая сравнительную оценку оползневой способности батских и келловейских глин, мы должны при всех прочих равных условиях считать наименее надежными в этом отношении батские.

Природа отмеченных здесь инженерно-геологических свойств юрских глин представляется в следующем виде. Батские глинистые породы формировались в условиях слабощелочной среды, что, скорее всего, объясняется приуроченностью места их образования к зоне затухания пресных течений. Исходя из этого предположения, мы находим удовлетворительное объяснение текстурным особенностям этих глин, малогидрофильному составу глинистых минералов, их относительно разнородному гранулометрическому составу при малой степени агрегированности частиц. Келловейские глинистые породы формировались в прибрежной зоне мелкоморья в условиях щелочной среды более теплого морского бассейна.

В эпоху максимального Днепровского оледенения юрские глинистые породы рассматриваемого района испытали значительное по силе механическое воздействие ледника, что привело к дополнительной трещиноватости и перемятости их в определенных локальных зонах.

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
20 VI 1960

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Ф. В. КИПРИЯНОВА

К ВОПРОСУ О ПАЛЕОГЕОГРАФИИ ЭОЦЕНА ЮЖНОГО ЗАУРАЛЬЯ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

До настоящего времени было принято считать, что эоценовые отложения восточного склона Урала содержат сравнительно бедный комплекс фораминифер, в котором почти отсутствуют виды, известные вне пределов Зауралья. Последнее обстоятельство, естественно, затрудняло не только параллелизацию разрезов Зауралья, но подчас и точную датировку возраста. Ведущую роль при расчленении эоценовых отложений имели диатомовые водоросли и скелеты радиолярий.

Как известно, в Европейской части Союза верхнеэоценовые отложения по характеру фауны делятся на две группы — южную и северную ([5]). Преобладанием пелагических форм над бентонными отличаются эоценовые отложения южных районов. Таковы разрезы Крыма, Кавказа, Эмбы, Мангышлака и Устюрта. В разрезах северной группы районов (Украина, Донбасс, Поволжье) в верхнем эоцене, известном здесь под названием киевского яруса, преобладание получают бентонные виды. В отложениях киевского яруса выделяют две микрофаунистические зоны: нижнюю - зону лягенид и верхнюю — зону булиминид, соответствующие нижне- и верхнекиевскому подъярусам.

На территории восточного склона Урала и Западно-Сибирской низменности эоценовые отложения, известные под названием люлинворской свиты, расчленяются на две толщи. Нижняя, сложенная преимущественно опоками и глауконито-кварцевыми песчаниками (мощностью до 80 м), относится к нижнему и среднему (?) эоцену. Органические остатки здесь очень редки, извлекаются с трудом, представлены единичными радиоляриями и множеством спикул губок.

Верхняя толща пород выделяется под названием верхней радиоляриевой зоны, сложена диатомитами, местами песчано-глинистыми, трепелами на севере и опоковидными глинами с прослоями опок, иногда мергелеподобными аргиллитами на юге. По данным изучения радиолярий, она относится к верхнему эоцену ([3]). Мощность ее в Зауралье достигает 150 м. В ее породах встречаются многочисленные радиолярии и кремневые жгутиковые водоросли, совместно со спикулами губок и редкими бентонными фораминиферами. Как правило, все фораминиферы имеют агглютинированную раковину, известковые — редкое исключение.

Видовой состав ассоциации фораминифер верхнего эоцена очень устойчив, однообразен и прослеживается на всей огромной территории Зауралья и Западной Сибири. Отсюда определены: Rhabdammina cylindrica (Glaessn.), Bathysiphon sp., Proteonina difflugiformis (Brady), Reophax spiculifer Br., Haplophragmoides periferoexcavata Subb., Ammodiscus incertus (Orb.), Ammobaculites sp., Gaudryina sp., Verneuilina paleogenica Lipm., Spiroplectammina spectabilis Grzyb. и Spiroplectammina carinata (Orb.). Изредка встречаются единичные экземпляры окремнелых раковин из сем. Anomalinidae. На юге Зауралья (Кушмурун), по данным А. И. Еремеевой ([4]), к этому комплексу прибавляются: Spiroplectammina calathusi Erem. и Clavulina aff. trilatera (Cushm.).

Р. Х. Липман ([3]) параллелизует осадки верхней радиоляриевой зоны, содержащей перечисленный комплекс фораминифер, с верхней зоной тасаранской свиты Тургайского прогиба и туркестанским ярусом Средней Азии.

Материал, собранный автором настоящей статьи из района Южного Зауралья, позволяет несколько дополнить имеющиеся данные по фаунистической характеристике эоцена и сделать некоторые заключения по корреляции отложений и палеогеографии региона в целом.

Материалом для этой работы послужило изучение эоценовых отложений по скважинам, пробуренным в пределах северной части Казахской ССР, в 25 км западнее г. Кустаная. Скважины расположены несколькими профилями почти широтного направления, общей протяженностью до 50 км, с расстоянием между профилями 10 км, и охватывают площадь работ Васильевской геологоразведочной партии, входящей в состав Сарбайской экспедиции Кустанайского геологоразведочного треста. Из многочисленных скважин, послойный разрез которых был изучен, в восьми обнаружен богатый комплекс известковых бентонных фораминифер, не известных ранее в Зауралье.

Литологически эоценовые отложения района представлены переслаиванием опок и глауконито-кварцевых песчаников (часто окремнелых) с мергелистыми глинами, серыми и светло-серыми с зеленоватым оттенком. Опоки и песчаники, ввиду трудности извлечения из них органических остатков, не анализировались. Фауна фораминифер извлекалась только из прослоев глин. Мощность фаунистически охарактеризованной части разреза колеблется от 10 м на севере (скважина № 1230) до 50 м на юге (скважина № 1520). Выделенные раковины фораминифер не всегда имеют хорошую сохранность, иногда носят явные следы окатывания и транспортировки, но это не затрудняет определения их до вида.

Преобладающими здесь являются виды сем. Lagenidae и Buliminidae. В меньшем количестве встречаются представители сем. Rotaliidae и Anomalinidae (табл. 1). Глобигериниды встречаются спорадически, единичными экземплярами в отдельных образцах.

При подсчете оказалось, что 81% встреченных видов соответствуют видам зоны лягенид киевского яруса Украины. Из них 60% являются видами руководящими (в таблице отмечены звездочкой) для верхнего эоцена. Остальные 40% распределяются следующим образом: 21% — широкораспространенных, но пользующихся известностью в Европейской части СССР, и 19% — эндемиков.

Характерно, что виды, руководящие для зоны лягенид, в районе исследований встречаются не единичными, редкими экземплярами, а преобладают в комплексе и количественно. Поражает обилие раковин — Bifarina millepunctata (Tutk.), Bolivina microlancetiformis Subb. и представителей сем. Lagenidae: Nodosaria bacillum Defr., Siphonodosaria exilis Neugeb., S. adolphina (Orb.) Marginulina fragaria (Gumb.), Cristellaria römeri (Reuss).

Отмечается приуроченность обилия видов с известковой раковиной к нижней части толщи эоценовых пород, тогда как в верхней преобладают формы с агглютинированной раковиной.

Видовой состав фораминифер верхней части разреза тождествен ассоциации фораминифер эоцена всего восточного склона Урала (Spiroplectammina spectabilis Grzyb., S. carinata (Orb.), S. calathusi Erem., Spiroplectammina sp. p. и представители сем. Astrorhizidae и Lituolidae).

Анализ фораминифер верхнего эоцена из разрезов изученных скважин позволяет сделать следующие выводы:

1. Изученная ассоциация эоценовых фораминифер по составу видов четко коррелирует с таковой зоны лягенид киевского яруса Украины и Донбасса, возраст которой считается верхнеэоценовым.

Таким образом, верхнеэоценовый возраст пород верхней радиоляриевой зоны Зауралья доказывается также результатами определения фораминифер.

Фораминиферы верхнего эоцена Южного Зауралья и их распространение в верхнеэоценовых отложениях соседних областей

Видовой состав фораминифер	С. Зауралье	Ю. Зауралье	С. Кавказ	Крым	Донбасс	Н. Поволжье	Мангышлак	Устюрт
Rhabdammina cylindrica Gl.	+	+						
Ammodiscus incertus (Orb.)	+	+						
Reophax ampulacea (Br)	+	+						
R. difflugiformis (Br.)	+	+						
Glomospira charoides	+	+						
Bathysiphon sp.	+	+						
Ammobaculites foliaceum Br.		+						
Ammoscalaria (?) sp.		+						
Haplophragmoides sp.	+	+			+			
Recurvoides sp.		+						
Trochammina sp.	+	+						
Textularia sp.	+	+			+			
Gaudryina sp.	+	+		+	+			
Spiroplectammina carinata (Orb.)	aff.	+		+		+	+	+
S. spectabilis Gr.	+	+						
S. sp. (типа S. spectabilis)		+						
Clavulina sp. (типа Cyclostomata Gall. et Mor.) *		+		+				
C. sp. (типа C. parisiensis Orb.)		+						
Cristellaria inornata (Orb.) *		+		+	+	+		
C. römeri (Reuss) *		+			+	+		
C. turcestanensis Byk. *		+						
Marginulina ex. gr. fragaria (Gümb.) *	+							
M. fragaria s. str. Gümb. *		+	+	+	+	+	+	+
M. behmi (Reuss) *		+	+	+				+
Dentalina inornata Orb. *		+	+	+	+	+	+	
Nodosaria capitata Boll. *		+		+				+
N. bacillum Defr. *		+		+			+	
N. affinis Orb. *		+	+	+				+
Siphonodosaria adolphina (Orb.)		+		+	+	+	+	+
S. spinescens (Reuss.) *		+		+				
S. exilis (Neugeb.) *		+		+				
S. longiscata (Orb.) *		+						
S. annulifera (Cushm. et Ber.) *		+		+	+			
Saracenaria arcuata (Orb.) *		+		+				
Vaginulina mexicana Nutt. *		+		+				
Turillina alsatica Andr.*		+						
Neobulimina fraudulenta Subb. *		+						
Bolivina microlancetiformis Subb. *		+		+			+	+
B. aff. budensis (Hantk.) *		+		+				
Bifarina millepunctata (Tutk.) *		+		+				+
Uvegerina proboscidea Schw. *		+		+				
Gyroidina soldanii Orb.		+		+				+
Discorbis sp.		+		+				
Siphonina ex gr. fimbriata (Reuss.)*		+		+	+			
Eponides umbonatus (Reuss.)		+		+				+
Pullenia sp.		+		+				
Globigerina sp.		+		+				
Globorotalia ex gr. pseudoscitula Gl.		+						
Anomalina acuta Pl. *		+		+				
A. granosa (Hantk.)		+		+	+			
A. affinis (Hantk.)		+		+	+			
A. weiler. Plumm.		+						
Cibicides pseudoungerianus Cushm. *		+		+				
C. dutemplei (Orb.)*		+		+	+			
C. aff. costulatus (Hantk.) *		+		+				
C. chamabadensis Mjassn.		+						
Nonion umbilicatulus Mont. *		+						
Nonionella sp.		+						

2. Наличие сходных комплексов фораминифер в киевском ярусе Украины и в Зауралье позволяет утверждать существование открытой связи между морскими бассейнами этих районов. Эти связи, возможно, осуществлялись теплыми течениями через районы Приаралья.

3. Последнее обстоятельство согласуется с данными по макрофауне О. Н. Щегловой-Бородиной ([6]); в мелководных отложениях верхнего эоцена Зауралья (опоки и песчаники) найдены одиночные шестилучевые кораллы. По ее мнению, кораллы могли развиваться под влиянием теплых береговых течений. Не противоречит этому, наконец, и состав спорово-пыльцевого спектра эоцена, характеризующийся присутствием наряду с бореальными породами теплолюбивых растений ([1]).

4. Наличие сравнительно большого (до 30%) количества фораминифер с агглютинированной раковиной, отсутствие пелагических форм с известковой, своеобразная замена их планктонными организмами с кремневым скелетом (радиолярии и диатомеи) свидетельствует о существовании в верхнем эоцене всего Зауралья условий, несколько более суровых, чем в то же время на юге Европейской части Союза (Кавказ, Крым, Мангышлак).

5. В позднеэоценовое время, с наступившим, по-видимому, повсеместно в северных областях бассейна ([5], стр. 153) некоторым похолоданием, теплолюбивый бентос восточного склона Урала полностью вытесняется холоднолюбивой фауной (агглютинированные раковинки фораминифер, обилие кремневых губок, диатомей и радиолярий).

Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
10 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Аграновская, А. И. Еремеева и др., Тр. межведомств. совещ. по стратигр. Сибири, Л., 1957. [2] П. Л. Безруков, Палеогеновые морские отложения Урала. Геол. карта Урала, масштаб 1 : 500 000, Объяснительная записка, Л.—М., 1939. [3] Р. Х. Липман, Тр. межведомств. совещ. по стратиграфии Сибири, Л., 1957. [4] С. Д. Рабинович, А. И. Еремеева, Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН, в. 24, № 3 (1956). [5] Н. Н. Субботина, Микрофауна СССР, Сборн. VI, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 69, № 6 (1953). [6] О. Н. Щеглова-Бородина, Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН, в. 24, № 3 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. НЕВЕССКАЯ и Е. Н. НЕВЕССКИЙ

О СОСТАВЕ ФАУНЫ И ОСОБЕННОСТЯХ РАЗВИТИЯ АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКОГО БАССЕЙНА В ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком Ю. А. Орловым 24 VI 1960)

Развитие позднечетвертичного бассейна Черного моря рассматривалось многими исследователями. А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов (1) проследили постепенное изменение в процессе черноморской трансгрессии от опресненного новоэвксинского моря с фауной каспийского типа до современного бассейна с соленостью 17—18‰, населенного обедненной морской фауной. Иной точки зрения придерживается П. В. Федоров (8,9), который указывает, что черноморская трансгрессия завершилась во втором тысячелетии до н. э. образованием более соленого бассейна, уровень которого стоял на 2—2,5 м выше современного.

Для донных отложений прибрежной области Черного моря, по которым имеется большой материал, полученный Институтом океанологии с помощью вибропоршневой трубки (просмотрено более 60 станций), изучение фауны из колонок показывает постепенное ее обогащение новыми вселенцами из Средиземного моря, что отражает постепенное повышение солености (3).

Таким образом, нет оснований к установлению для области Черного моря в позднечетвертичное время фазы более соленой, чем современная.

Иначе обстоит дело для района Азовского моря. Здесь как для береговой части, так и для донных отложений имеются данные, доказывающие существование этапа в позднейшей истории Азовского моря, когда соленость его была выше, чем сейчас, и море было населено более богатой фауной, чем современная азовская. На это указывали как зоологи, изучавшие состав и распространение азовских моллюсков (5, 6), так и геологи (9).

Береговые отложения, отвечающие этому этапу, особенно хорошо выражены в районе п.-о. Казантип, а также на восточном берегу, на косах Камышеватской и Долгой. Мы согласны с указанием П. В. Федорова (9), что Г. И. Попов (7) и Г. И. Горецкий (2) ошибочно отнесли отложения восточного берега к аланскому, или сурожскому, этапу, т. е. ко времени между новоэвксинской и карангатской трансгрессиями. Как было установлено во время полевых работ в 1957 г., здесь обнажаются позднечетвертичные пески и ракушечники, отвечающие древнечерноморским отложениям Черного моря.

На п-о. Казантип пески, выходящие на поверхность в 500—600 м и дальше от берега, содержат многочисленные раковины, среди которых преобладают раковины Chione gallina (L.), тогда как в современных пляжевых ракушниках господствуют раковины Cardium edule.

Для выяснения изменения процентного содержания руководящих видов обоих комплексов: Chione gallina (L.) и Cardium edule L.— были подсчитаны раковины этих видов на площадях $0{,}5 \times 0{,}5$ м^2, взятых последовательно все дальше от берега. Результаты подсчетов изображены на рис. 1: вначале увеличение содержания Chione шло медленно, а затем процент их рез-

ко возрос, что соответствует границе между двумя этапами: современным и древним. Сравнение фаунистического состава современных и древних азовских отложений показывает, что, кроме указанного изменения отношения Chione и C. edule, в последних присутствует ряд видов, не встречающихся в современных пляжевых отложениях: Paphia discrepans (Mil.), Cardium exiguum Gm., Tellina exigua Poli, Ostrea taurica Kryn., Irus irus (L.), Chlamys ponticus (B. D. D.), Corbula gibba Ol.

На восточном берегу Азовского моря, в районе кос Долгой и Камышеватской, такой резкой смены фауны не отмечается. Ракушечники и пески древних береговых валов здесь содержат такую же фауну моллюсков, что

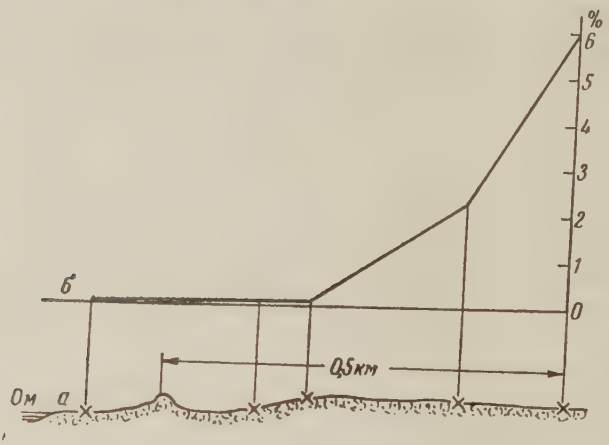


Рис. 1. Изменение фаунистического состава в течение позднечетвертичного времени в районе Казантипа: *а* — профиль берега; *б* — кривая процентного отношения числа раковин Chione gallina к числу раковин Cardium edule. Крестиками отмечены точки взятия образцов

и современные пляжевые отложения: преобладают раковины Cardium edule, остальные редки — Mytilus galloprovincialis Lmk, Chione gallina (L.), Abra ovata (Phil.), Nassa reticulata (L.), Gastrana fragilis L., Mytilaster lineatus (Gm.), Barnea candida (L.), очень редки Paphia sp. По-видимому, эта часть Азовского моря была значительно опреснена по сравнению с южной.

Колонки донных отложений южной части Азовского моря также подтверждают наличие этапа, когда соленость была выше, чем современная, что вызвало широкое развитие ныне очень редких или совсем отсутствующих в этих районах видов: Chione gallina (L.) — на илисто-песчаных и илистых грунтах, а Abra fragilis Risso — на илистых. Слои, содержащие эту более солелюбивую, чем современная, фауну, предлагается назвать казантипскими.

Из колонок, взятых в области развития новочерноморского комплекса Cardium edule — Lentidium (рис. 2*а*), видно, что в казантипских слоях Chione gallina, наряду с Cardium edule, является руководящим видом, а иногда даже преобладает над последним. Комплекс береговых обнажений этих слоев на п-о. Казантип оказывается более богатым, возможно за счет различия в грунте: отложения на берегу представлены песками, а колонки вскрыли илистые осадки. Колонки, взятые в области развития новоазовского комплекса C. edule—Lentidium—Abra ovata (рис. 2*б*), на несколько больших глубинах, на илистых грунтах, содержат в низах комплекс Cardium edule—Abra fragilis, соответствующий более мелководному казантипскому комплексу Chione — Cardium edule. В этом комплексе илистых грунтов казантипского времени встречаются, кроме Abra fragilis, некоторые виды, не встречающиеся в новоазовских отложениях этой же фации: Car-

dium exiguum, Chione gallina, Paphia discrepans. Что касается Abra fragilis, то этот вид не отмечался до сих пор в Азовском море, хотя в северной и средней частях Керченского пролива широко распространен (5б), что подтверждается также материалами драгирования 1958 г.

Отсюда следует, что в древнечерноморское время соленость Азовского моря, во всяком случае его южной части, была выше, чем в настоящее время. В соответствии с этим находятся данные, полученные при изучении толщи прибрежных отложений Черного моря (4), которые позволяют утверждать, что черноморская трансгрессия являлась неравномерным процессом. В ее

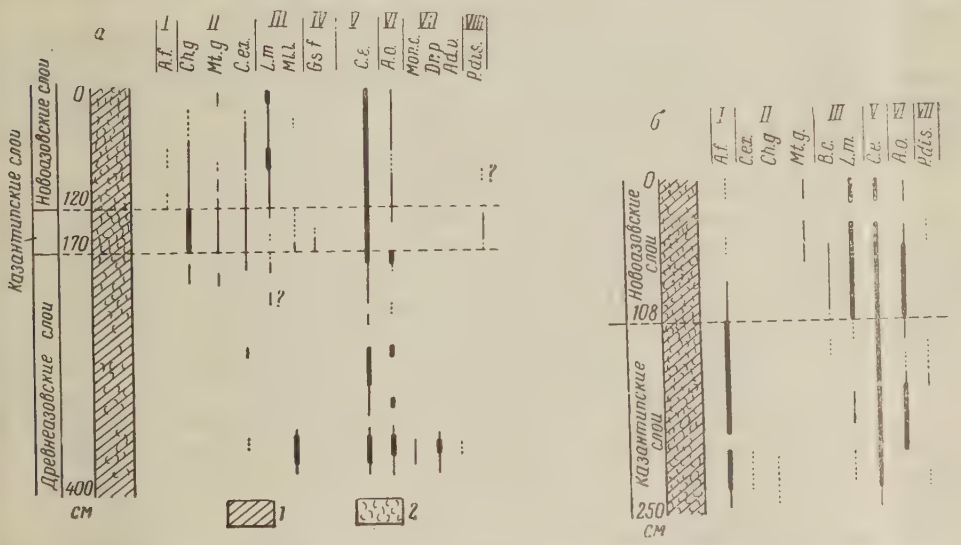


Рис. 2. Изменение состава двустворчатых моллюсков в колонках, взятых у южного берега Азовского моря. *а* — на глубине 8,5 м в Казантипском заливе; *б* — на глубине 11 м против входа в Керченский пролив. *1* — ил; *2* — раковины: *A. f.* — Abra fragilis Risso; *A. o.*— Abra ovata (Phill.); *Ad. v.* —Adacna (Adacna) vitrea (Eichw.); *B. c.* — Barnea candida (L.); *C. e.*— Cardium edule L.; *C. ex.*—C. exiguum Gm., *Ch. g.* —Chione gallina (L.); *Dr. p.*— Dreissena polymorpha (Pall.); *Gs. f.* — Gastrana fragilis (L); *L. m.* — Lentidium maeoticum (Mil.); *Mon. c.*—Monodacna caspia (Eichw.); *Mt. l.*—Mytilaster lineatus (Gm.); *Mt. g.*— Mytilus galloprovincialis (Lmk); *P. dis.* — Paphia discrepans (Mil.). *I* — виды, максимум для которых падает на открытую часть Черного моря и районы южной и центральной частей Керченского пролива; в Азовском море не встречаются; *II* — виды с максимумом в открытой части Черного моря и в Керченском проливе; встречаются в Азовском море, но там редки; *III* — виды, которые могут быть широко развиты в Черном море (обычно на глубине до 16 м), в Керченском проливе и в Азовском море; *IV* — виды с максимумом в заливах Черного моря; *V* — виды с максимумом в Азовском море, северной и центральной частях Керченского пролива и в заливах Черного моря; *VI* — виды с максимумом в Азовском море, северной части Керченского пролива, Таманском заливе и лиманах Черного моря; *VII* — виды родов, представители которых ныне встречаются только в участках Черного моря, где имеется постоянный приток пресных вод; *VIII* — виды, ныне редкие в Черноморско-Азовской области. Ширина линий, представляющих те или иные виды, характеризует относительную частоту встречаемости этих видов

течении были эпохи ускорения и замедления. Во время эпох замедления устанавливались динамические равновесия в прибрежной полосе, уменьшалась абразия берегов, иссякали потоки наносов и аккумулятивные прибрежные формы (косы, пересыпи и др.) деградировали и даже размывались. Во время эпох ускорения нарушались динамические равновесия, активизировалась абразия и в прибрежную полосу поступали большие массы рыхлых наносов. Ускорение трансгрессии вело сначала к окончательному затоплению старых генераций деградировавших аккумулятивных форм, а позже вследствие активной абразии и общего увеличения мощностей потоков наносов — к усиленному нарастанию новых генераций. Аккумулятивные формы Керченского пролива (косы Тузла, Чушка, Камыш-бурун

и др.) под влиянием неравномерной трансгрессии испытывали в послеледниковое время подобные периодические размывы и нарастания.

Предварительная обработка колонок донных отложений позволила установить, что одна из последних эпох ускорения черноморской трансгрессии, сопровождавшаяся частичным размывом и затоплением крупных аккумулятивных форм Керченского пролива, падает на вторую половину древнечерноморского времени, т. е. примерно соответствует времени отложения казантипских горизонтов Азовского моря и синхронных им горизонтов Черного моря. В это время осуществлялось широкое проникновение более соленых черноморских вод в Азовское море и осолонение всего Азовского бассейна или, во всяком случае, его южной части.

В дальнейшем, по-видимому уже в период начавшегося замедления трансгрессии, в Керченском проливе наросли крупные аккумулятивные формы (косы), что обеспечило более полную изоляцию Азовского моря от Черного и опреснение азовских вод. Поверх казантипских слоев начали отлагаться новоазовские осадки с менее солелюбивой фауной.

При рассмотрении колонки, взятой в Казантипском заливе (рис. 2*а*), видно, что ниже казантипских слоев лежат слои с фауной современного для этого района типа (комплекс Cardium edule — Abra ovata), в низах с примесью новоэвксинских форм. Эти последние слои, вероятно, отвечают витязевским слоям черноморской области. Обеднение фауны в этом случае объясняется не затрудненностью сообщения Азовского и Черного морей, а общей обедненностью в этот период (витязевские слои) фауны всего Азово-Черноморского бассейна ([3]).

Казантипские же слои по времени, по-видимому, отвечают каламитским слоям Черного моря и, может быть, еще и нижней части новочерноморских слоев.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Архангельский, Н. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938. [2] Г. И. Горецкий, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30, в. 2, 13 (1955). [3] Л. А. Невесская, а) ДАН, 121, № 1, 152 (1958); б) Тр. Океаногр. комис., 4, 132 (1959). [4] Е. Н. Невесский, Тр. Инст. океанол., 28, 23 (1958). [5] К. Н. Несис, а) Природа, № 5, 114 (1957); б) Сборн. работ Студ. научн. общ. Моск. техн. инст. рыбн. пром. и хоз., М., 1957, стр. 3. [6] В. Паули, Тр. II съезда зоологов, анатомов и гистологов СССР в Москве 4—10 мая 1925, М., 1927, стр. 292. [7] Г. И. Попов, а) ДАН, 101, № 1, 143 (1955); б) Научн. тр. Новочеркасск. политехнич. инст., Ереван, секц. геол.-разв., 26, 151 (1955); в) Бюлл. МОИП, отд. геол., 30, в. 2, 31 (1955). [8] П. В. Федоров, ДАН, 110, № 5, 839 (1956). [9] П. В. Федоров, А. Р. Гептнер, Тр. Геол. инст., в. 32, 143 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОЛОГИЯ

Б. П. СТЕРЛИН

О ВОЗРАСТЕ ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ РАЗРЕЗА ЮРЫ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ И СЕВЕРО-ЗАПАДНЫХ ОКРАИН ДОНЕЦКОГО СКЛАДЧАТОГО СООРУЖЕНИЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 VII 1960)

На северо-западных окраинах Донецкого складчатого сооружения над оолитовыми и кремнистыми известняками с Martelliceras martelli Opp., Perisphinctes biplex Lor., P. plicatilis Sow, P. cf healeyi Neum. (зона Martelliceras martelli верхнего оксфорда) вблизи ряда поднятий (брахиантиклинали и купола) залегают водорослево-кораллово-рифовые известняки, замещающиеся по простиранию чередованием оолитовых известняков, глин и мергелей (6—12 м).

Эта толща, отражающая региональные особенности процесса осадконакопления, выделена в качестве местного стратиграфического подразделения под названием нижних изюмских слоев ([3]). В ней содержатся многочисленные остатки кораллов: Thamnastraea concinna Goldf., Th. aff. nikoletti Koby, Isostraea aff. greenhoughi E. H., Dendrochelia donetziana Ratsch., Stylina solida M'Coy, Dimorphastraea dubia From., Montlivoultia sp.; брахиопод: Jsjuminelina pseudodecorata (Roll.), Praecyclothyris moeschi donetziana (Makrid.), Rhactorhynchia oscolica (Makrid.), Postepithyris cincta (Cott.); морских ежей: Paracidaris florigemma Phill., Nucleolites scutatus Lam., N. dimidatus Phill., пелеципод, гастропод и единичные ядра Perisphinctes aff. achilles Orb.

При общем лузитанском облике приведенного фаунистического комплекса ([2,7,8,11]) нижние изюмские слои не содержат зональных руководящих форм среднеевропейского верхнего оксфорда и по положению в разрезе сопоставляются с зоной Cardioceras (Amoeboceras) alternans Русской платформы и Западной Европы.

Выше согласно залегает толща, сложенная чередованием глинистых оолитовых известняков и известковистых глин (1,5—3 м). Отсюда описаны брахиоподы: Rhactorhynchia quadriplicata (Nalivk.), Rhactorh. gurovi Makrid., Lobothyris engeli (Roll.), Phasianella (Bourguettia) striata (Desh.) ([8]), а у с. Протопоповки нами встречены грибообразные колониальные кораллы Stylina и Thamnastraea *, до 0,4 м в диаметре. Л. Лунгерсгаузен указывает также на находки в этой толще многочисленных игл Paracidaris florigemma Phill. ([8]).

Породы, содержащие эти ископаемые, как и нижние изюмские слои, не удается непосредственно сопоставить с синхронными осадками Днепровско-Донецкой впадины и других районов Русской платформы. Поэтому они выделены в качестве местного подразделения под названием верхних изюмских слоев ([3]).

Верхнеизюмские слои в значительной мере условно сопоставляются с нижней частью нижнего кимериджа.

---

* Определение Е. И. Кузьмичевой.

Венчается разрез донецкой морской юры оолитовыми известняками (1—2 м) с прослоями известковистых глин, получившими наименование неринеевых ([1]) или верхних гастроподовых слоев ([3]). Отсюда описаны гастроподы: Nerinea cf. ursicinensis Lor., Nerinella gurovi Lapk., Turbo trautscholdi Nalivk. et Ak.; пелециподы: Modiola hannoverana Struckm., Mytilus parvus Roem. В разрезах у с. Протопоповки в них встречаются мелкие, может быть переотложенные, обломки кораллов и отпечатки члеников раков.

Неринеевые известняки большинство авторов вслед за А. В. Суровым ([2]) условно включают в состав нижнего кимериджа.

Между неринеевыми известняками и палинологически охарактеризованными отложениями неокома залегает донецкая свита ([9]) пестроцветных, лагунных и континентальных отложений.

Нижняя часть донецкой свиты (2—4 м) содержит редкие Hutsonia nalivkini Lub., Palaeocythere globosa Lub., Bairdia obliqua Lub.

Верхняя часть донецкой свиты (40—60 м) органических остатков не содержит. Донецкая свита по условиям залегания сопоставляется с верхним кимериджем — волжскими ярусами.

В Днепровско-Донецкой впадине, в отличие от северо-западных окраин Донбасса, над отложениями зоны Martelliceras martelli залегает значительная по мощности толща известковистых глин (60—90 м) верхнего оксфорда с обильными Amoeboceras alternans Buch.

Над слоями с Amoeboceras alternans буровыми скважинами в районах с. Хорол были пересечены известковистые кварцево-глауконитовые песчаники и песчанистые органогенные известняки с Nerinea cf. ursicinensis Lor., N. cf. piramidalis Goldf., что дало повод для отнесения их к нижнему кимериджу и сопоставления с неринеевыми известняками донецкой юры ([10]). Этот вывод был принят и автором настоящей заметки.

Подобные породы мощностью 20—40 м с прослоями карбонатных глин, алевролитов, а иногда хемогенных известняков (Глинск) распространены по всей территории Днепровско-Донецкой впадины. Из органических остатков в них присутствуют главным образом фораминиферы: Lenticulina münsteri (Roem.), Eoguttulina arcana Dain., E. lactea (Walk. et Iak.), Turrispirillina amoena Dain, Globulina prisca Reuss.

Над описанной толщей в Днепровско-Донецкой впадине залегает донецкая свита, в основании которой в районе Глинска встречены прослои гипса.

Настоящая заметка содержит данные, позволяющие детализировать и уточнить строение и возраст отложений верхней части разреза верхней юры указанных регионов. Каменный материал был получен от трестов «Укрнефтегеофизразведка» и «Харьковнефтегазразведка».

В толще кварцево-глауконитовых песчаников и песчанистых органогенных известняков, расслоенной темно-серыми карбонатными глинами и алевролитами и залегающей на слоях с Amoeboceras alternans, в разрезах скважин, пробуренных в районе г. Прилуки, сс. Омбиш, Дорогинка, нами обнаружены створки и ядра Exogyra virgula Defr. и отпечатки Aulacostephanus sp., характеризующие верхний кимеридж Русской платформы.

К востоку, в районе Харькова и Н. Водолаги, непосредственно на голубоватых и палевых глинах верхнего оксфорда с Amoeboceras alternans Buch. залегает толща серых карбонатных глин (40—60 м), расслоенная устричниками из створок Exogyra virgula Defr., кварцево-глауконитовыми известковистыми плотными песчаниками и песчанистыми органогенными известняками (скважина № 311 и др.)

В глинах часто встречаются Aulacostephanus pseudomutabilis Lor., A. cf. kirghisensis Orb., руководящие зональные формы верхнего кимериджа. Выше вполне согласно залегают пестроцветные породы донецкой свиты, достигающие мощности 120 м и более и несогласно перекрытые осадками неокома.

Таблица 1

Схема стратиграфии юрских отложений северо-западных окраин Донецкого складчатого сооружения и Днепровско-Донецкой впадины

Единая стратиграфическая шкала: Система	Отдел	ярус	подъярус	Унифицированная региональная стратиграфическая схема Русской платформы: Местная зона или слои	Днепровско-Донецкая впадина: северо-западная часть	Днепровско-Донецкая впадина: юго-восточная часть	Корреляционная региональная стратиграфическая схема: [illegible] сооружения
Юрская	Верхний	Верхний волжский	Верхний	Graspedites kaschpuricus			
			Средний	Graspeditus subditus			
			Нижний	Kaschpurites fulgens			
		Нижний волжский	Верхний	Epivirgatites nikitini	Донецкая свита — пестроцветные глины, алевролиты, песчаники, изредка в основании пласты гипса. 0—90 м	Донецкая свита — пестроцветные глины, алевролиты, песчаники. 90—130 м	Донецкая свита — глины пестрые с прослоями песчаников, алевролитов. 150—200 м
				Virgatites rosanovi			[illegible] песчаники и калиниэроте[illegible] известковистой [illegible] глин. 10—15 м Глины [illegible] с Hudsonia [illegible] Lüt., Pelecypodidea globosa Lüt. 2—4 м
				Virgatites virgatus			
			Нижний	Dorsoplanites panderi			
				Subplanites sokolovi			В основании обломки неринеевых известняков
				Divisosphinctes fallax			
	Верхний	Кимериджский	Верхний	Aulacostephanus pseudomutabilis	Толща алевролитов с прослоями глауконитовых песчаников с Exogyra virgula Defr., Aulacostephanus sp. 20—25 м	Известняково-песчаниковая толща — известняки органогенные, песчаники глауконитовые, известковистые, глины с Exogyra virgula Defr., Aulacostephanus pseudomutabilis Lor., A. cf. kirghisensis Orb. 60—90 м	Известняково-глинистая толща — известняки известковистые с Exogyra virgula Defr., Aulacostephanus pseudomutabilis Lor. 60—90 м
			Нижний	Rasenia stephanoides и Cardioceras kitchini			
				Cardioceras alternans	Глинисто-известняковая толща — известняки кремнистые с прослоями глин., алевролитов с Cardioceras alternans Buch., Cardioceras bauchini Opp. 70—100 м	Глинистая толща — глины с прослоями известняков, [illegible] с Cardioceras alternans Buch, Cardioceras bauchini Opp., 60—90 м	Неринеевые известняки — известняки оолитовые с Nerinella gurovi Lap., Turbo [illegible] utscholdi Nal. et Ak. 1—2 м
			Верхний				Верхние изюмские слои — известняки оолитовые с прослоями глин. алевролитов-с Phasianella striata (Desh.), Lobothyris engeli (Roll.), 1,5—3 м
		Оксфордский		Martelliceras martelli и Cardioceras zenaidae	Толща кремнистых известняков с прослоями глин, алевролитов с Perisphinctes plicatilis Sow., Cardioceras alternoides Nik. 20—25м	Толща глин с Cardioceras alternoides Nik., Cardioceras zieteni Rouill. 8—12 м	Нижние изюмские слои — рифовые известняки, оолитовые известняки с Thamnastraea concinna Goldf., Paracidaris florigemma Phill., Perisphinctes aff. achilles Orb. 6—12 м
							Известняковая толща — известняки оолитовые, местами кремнистые с Martelliceras martelli Opp., Peltoceras cf. transversarium Quenst. 3—8 м
				Cardioceras cordatum			[illegible] известняки [illegible] с [illegible] ex gr. [illegible] Sow., Cardioceras vertebrale Sow. 2—12 м
			Нижний	Cardioceras praecordatum	Толща кремнистых известняков с прослоями глин, алевролитов Cardioceras cordatum Sow. 12—15 м	Толща глинистых известняков и глин с Cardioceras cordatum Sow. 6—8 м	известковистые с Cardioceras ex gr. praecordatum Douv., C. douvillei Arkell, Quenstedticeras goliathum Orb. 1—2 м
		Келловейский	Верхний	Quenstedticeras lamberti	Толща кремнистых известняков, глин, опок и алевролитов с Quenstedticeras lamberti Sow., Hecticoceras glyptum Buckm., Kosmoceras ornatum Schl. 10—15 м	Толща глин с прослоями известняков с Quenstedticeras lamberti Sow., Peltoceras athleta Phill., Erasipidoceras ponderosum Waag.	Известняковая толща — известняки песчанистые, песчаники [illegible] с Peltoceras ex gr. athleta Phill., Kosmoceras spinosum Sow., Quenstedticeras lamberti Sow. 2—8 м
				Peltoceras athleta			
			Средний	Erymnoceras coronatum и Kosmoceras jason	Толща глин, алевролитов, кремнистых известняков и опок с Kosmoceras castor Rein., Kepplerites calloviensis Sow., Perisphinctes submutatus Nik. 8—30 м	Толща глин с прослоями известняков и алевролитов с Kosmoceras jason Rein., Kosmoceras castor Rein., Quenstedticeras henrici Douv. 8—15 м	Песчано-известняковая толща — песчаники известковистые, гравелистые, железистые, известняки с Erymnoceras coronatum (Brug.), Nautilus calloviensis Opp., Quenstedticeras henrici Douv. 2—6 м
						Тоща песчаников, глин с железистыми оолитами и Kosmoceras castor Rein., Quenstedticeras henrici Douv. 6—12 м	Песчано-известняковая толща — пески кварцевые, песчаники железистые, [illegible] известняки с Kosmoceras jason Rein., Kepplerites calloviensis Sow. 3—8 м
			Нижний	Kepplerites gowerianus	Глинистая толща — глины, алевролиты темные с Kepplerites gowerianus Sow., 4—10 м	Алевритово-глинистая толща — алевролиты, глины темные с Cadoceras modiolare Luid., Macrocephalites macrocephalus Schl. 8—15 м	Верхнекаменская подсвита — глины с Coniopteris hymenophylloides Brongn., Cladophlebis denticulata (Brongn.). 12—20 м
				Cadoceras elatmae и Macrocephalites macrocephalus	Глинистая толща — глины, алевролиты темные с Cadoceras elatmae Nik., Macrocephalites macrocephalus Schl. 8—20 м		Верхнекаменская подсвита — глины с Cladophlebis denticulata (Brongn.), Elatocladus [illegible] vifolia (Dunk.) Nath., Gleichenites cycadina Schenk. 2—60 м
Средний		Батский	Верхний	На зоны не подразделяется	Нежинская свита — глины, алевролиты микрослоистые с прослоями сидеритов и Ammodiscus baticus Dain, Glomospira sp. 50—60 м	Нежинская свита — глины, алевролиты микрослоистые с прослоями сидеритов, с Ammodiscus baticus Dain., Thurammina sp. 55—75 м	Нижнекаменская подсвита — песчаники туфогенные, бурые желез[illegible] глины с Pseudomonotis donetziana Boriss., Ophiolepis sp., Equisetites Beanii (Bunb.) Sew., [illegible] lei Thomas. 50—100 м
			Нижний	Pseudokosmoceras michalskii и Parkinsonia würtenbergica	Глинистая толща — глины с прослоями сидеритов с Pseudokosmoceras michalskii Boriss. 20—30 м	Глинистая толща — глины с прослоями сидеритов с Pseudokosmoceras michalskii Boriss., Pseudokosmoceras masarovici Mourasch. 60—110 м	Глинистая толща — глины с прослоями сидеритов с Pseudokosmoceras [illegible] Boriss., Pseudokosmoceras masarovici Mourasch. 20—40 м
		Байосский	Верхний	Parkinsonia doneziana		Глинистая толща — глины песчанистые с Parkinsonia doneziana Boriss. 10—15 м	Глинистая толща — глины, прослои сидеритов с Parkinsonia donetziana Boriss., Parkinsonia aff. parkinsoni Sow., Pseudomonotis doneziana Boriss. 25—30 м
				Garantia garantiana	Орельская свита — песчаники, глины углистые, пиритизированные. 40—60 м		Песчано-глинистая толща — песчаники глауконитовые, известняки — [illegible] песчаники, глины с железистыми оолитами с Strenoceras [illegible] Ziet., Garantia garantiana Orb., Garantia minima Wetz. 20—30 м
				Strenoceras niortense			
			Нижний	Stephanoceras humphriesianum		Орельская свита — песчаники, глины углистые, пиритизированные с Laccopteris polypodioides Brongn., Pityophyllum Lindströmii Nath., Ammodiscus sp. 8—120 м	Песчаниковая толща — песчаники, алевролиты, глины с [illegible] Sow., Astarte aalensis Voltz, Macrodon verevkinense Boriss. [illegible] м
				Witchellia rossica			Песчаниковая толща — песчаники, алевролиты, глины с Witchellia [illegible] Boriss., Witchellia rossica Boriss., Cristellaria reticulata Schw. 20—[illegible] м
		Ааленский	Верхний	На зоны не подразделяется			Песчаниковая толща — песчаники кварцевые, железистые косослоистые. 10—20 м
			Нижний	Leioceras opalinum			Глинистая толща — глины с Leioceras opalinum Rein., Ammodiscus [illegible] 30—50 м
Нижний		Тоарский	Верхний	Hammatoceras insigne, Lytoceras jurense			Эстериевые слои — глины [illegible] с Estheriteslati [illegible] becker (Jaeberm.), Cyclostheroides sp. Pseudostheria sp. [illegible] м
			Средний	Hildoceras bifrons Dactylioceras			Лингуловые слои — глины [illegible] с Lingula [illegible] Lingula metensis amadocensis Mariel., Lingula [illegible] Chap. et Dew., Anomiopsis [illegible] Blank. 10—20 м
			Нижний	Hildoceras serpentinum			Нетайская свита — песчаники, глины, [illegible] угли с Dictyophyllum Nathorsti Zeil., Anomozamites minor Brongn. Isnera [illegible] Jok. 0—100 м
		Нижний и средний лейас		На ярусы и зоны не подразделяется			
Подстилающие образования					T	T	T

Морские отложения верхнего кимериджа, контактирующие с осадками оксфорда, распространены, по данным П. А. Герасимова и В. Н. Преображенской, на юге Воронежской антеклизы (с. Русская Лозовая и др.). Последним исследователем они указывались в районе Н. Водолаги.

Таким образом, к западу от естественных выходов донецкой юры, в области Днепровско-Донецкой впадины и зоны сочленения ее с Донецким складчатым сооружением, разрез морских отложений верхней юры заканчивается отложениями не нижнего, как принималось ранее, а верхнего кимериджа.

Как и во многих районах Русской платформы ([5]), здесь устанавливается стратиграфический перерыв, приходящийся на нижнекимериджский век. Помимо смены фаунистических комплексов этот перерыв часто фиксируется горизонтом фосфоритовых галечек в основании толщи верхнего кимериджа (Харьков, Водолага и др.).

Приведенные данные позволяют уточнить геологический возраст донецкой свиты в районе Харькова и западнее и более уверенно сопоставлять эти отложения с осадками нижнего волжского яруса, развитыми в морских фациях на южном склоне Воронежского кристаллического массива, где они, по данным В. Н. Преображенской, достигают мощности 40 м и более (Шебекино).

Комплекс фораминифер: Lenticulina compressaformis (Paalz.), L. magna (Mjatl.), L. russiensis (Mjatl.), L. münsteri Roem., L. infravolgensis (Furss. et Pol.), приводимый в качестве характерного для верхов оксфордского яруса Днепровско-Донецкой впадины ([4]), встречен и в глинах верхнего кимериджа. Необходимо пересмотреть положение границы оксфорда с кимериджем в тех разрезах впадины, где она установлена по фауне фораминифер.

На северо-западных окраинах Донецкого складчатого сооружения в районе Волвенково и Спиваковки в пестроцветных глинах основания донецкой свиты нами отмечались окатанные обломки неринеевых известняков.

В низовьях б. Плоской (Водяной) у с. Протопоповки непосредственно на неринеевых известняках с ядрами гастропод и одиночными кораллами залегает горизонт со структурой конус в конус ([3]), переходящий кверху в синие глины низов донецкой свиты.

В верховьях этой же балки неринеевые известняки содержат ядра тригоний и сменяются вверх по разрезу известковистыми кварцево-полевошпатовыми песчаниками с зернами глауконита.

На западном склоне горы Кременец, у г. Изюма, на гладкой поверхности неринеевых известняков — осадков моря с нормальной соленостью — с литологически резким контактом залегает толща красных лагунных глин с приведенными выше остракодами Bairdia и Palaeocytheridae.

Все это дает основание считать, что смена морского осадконакопления лагунным, фиксируемая переходом от неринеевых известняков к глинам донецкой свиты, произошла не постепенно — ей предшествовал стратиграфический перерыв, совпадающий, как и в Днепровско-Донецкой впадине, по времени проявления с нижним кимериджем. Таким образом, неринеевые известняки, залегающие под поверхностью перерыва, следует относить к оксфордскому ярусу. Эта мысль недавно была высказана И. Ю. Лапкиным ([6]).

Донецкая свита на окраинах Донбасса, залегая со следами перерыва на неринеевых известняках, в нижней своей части принадлежит верхнему кимериджу.

Приведенные данные облегчают корреляцию формации лагунных, часто красноцветных, осадков титона юга Альпийской зоны СССР с фациально сходной толщей лагунных, местами гипсоносных пестроцветов донецкой свиты, а также уточняют палеогеографическую обстановку юга Русской платформы в конце юрской эпохи.

Предполагаемое нами соотношение типовых разрезов юрских отложений окраин Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины показано в табл. 1.

Украинский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
природного газа
Харьков

Поступило
7 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Борисяк, Тр. Геол.ком. нов. сер., в. 3 (1905). [2] А. В. Гуров, К геологии Екатеринославской и Харьковской губерний, Харьков, 1882. [3] Н. Е. Канский, В. П. Макридин, Б. П. Стерлин, Зап. геол. фак. Харьковск. гос. унив., **13** (1956). [4] О. К. Каптаренко-Черноусова, Геол. журн. АН УРСР, **20**, в. 2 (1960). [5] Г. Я. Крымгольц, Е. Е. Мигачева, Б. П. Стерлин. Юрские отложения Русской платформы. Геологическое строение СССР, **1**, Стратиграфия, М., 1958. [6] И. Ю. Лапкин, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 1 (1959). [7] Л. Ф. Лунгерсгаузен, ДАН, нов. сер., **41**, № 7 (1943). [8] В. П. Макридин, Брахиоподы верхнеюрских отложений Донецкого кряжа, Харьков, 1952. [9] Б. П. Стерлин, Осадочные формации Большого Донбасса. Тез. докл. межвузовск. совещ., Харьков, 1959. [10] И. М. Ямниченко, Геол. журн. АН УРСР, **10**, в. 4 (1950). [11] G. A. Trautschold, Bull. Soc. Natur. de Moscou, № 4 (1878).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ПЕТРОГРАФИЯ

М. Г. БЕРГЕР

О НЕФЕЛИНОВЫХ ПОРОДАХ КИЯ-ШАЛТЫРСКОГО, ГОРЯЧЕГОРСКОГО И КУРГУСУЛЬСКОГО ИНТРУЗИВОВ

(СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ КУЗНЕЦКОГО АЛАТАУ)

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 29 VI 1960)

В пределах северо-восточной части Кузнецкого Алатау нефелиновые породы развиты на огромной территории, площадь которой составляет многие тысячи квадратных километров. Рассматриваемые месторождения являются одними из наиболее значительных на этой территории. Расположены они в смежных районах юго-запада Красноярского края (Горячегорское и Кургусульское) и востока Кемеровской области (Кия-Шалтырское).

Горячегорское месторождение было известно сравнительно давно. О нем упоминает, в частности, еще А. Н. Чураков ([5]). Более детально рассматривает его И. К. Баженов ([1]), данные которого, однако, уже значительно устарели. В дальнейшем Горячегорский интрузив изучался многими исследователями. Наиболее важные результаты были получены Э. Е. Федоровым, И. В. Лучицким и В. Г. Михалевым. Кия-Шалтырское и Кургусульское месторождения открыты в 1957 г., и о них имеются лишь предварительные, отрывочные сведения ([2-4]).

Район, в котором располагаются исследованные интрузивы, находится в пределах северо-восточного окончания Кузнецкого Алатау, в области сочленения этой горной страны с системой межгорных котловин, сливающихся в две обширные впадины — Чулымо-Енисейскую и Назаровскую. Геологическое строение района характеризуется наличием двух структурных ярусов, разграниченных резким угловым несогласием. Нижний структурный ярус представлен интенсивно метаморфизованными, сложно дислоцированными, разбитыми многочисленными дизъюнктивами мощными толщами преимущественно карбонатных, но также терригенных и вулканогенных пород протерозоя, синия и первой половины кембрия и прорывающими эти породы интрузивными образованиями. Простираясь в субмеридиональном направлении, древние складчатые структуры на севере и востоке полого погружаются под толщи пород верхнего структурного яруса, залегающие сравнительно спокойно и представленные покровами нижнедевонских вулканогенных образований, а выше — преимущественно терригенными породами второй половины девона, карбона, перми и юры, которые, в основном, развиты к северу и востоку от района расположения рассматриваемых месторождений — на территории котловин, примыкающих к Кузнецкому Алатау.

Среди изверженных пород северо-восточной части Кузнецкого Алатау различными исследователями выделяется ряд комплексов, кислотность пород которых, в общем, возрастает от более древних к молодым (от ультраосновных к кислым). Нефелиновые породы исследованных интрузивов являются одними из наиболее молодых магматических образований. Самыми молодыми изверженными породами считаются дайки базальтов, ортофиров и эссекситов. Известны также тела молодых основных и щелочно-основных

образований, формирование которых в отдельных случаях непосредственно предшествовало возникновению нефелиновых пород.

Возраст пород щелочного комплекса, согласно взглядам большинства исследователей, послеНижнедевонский (предживетский). Однако сейчас появились данные о прорыве нефелиновыми породами (берешитами) на отдельных участках (Семеновском и к востоку от оз. Алабуга) отложений живетского яруса.

К моменту внедрения щелочных интрузий северо-восточная часть Кузнецкого Алатау представляла собой область завершенной складчатости с жестким платформенным режимом, сформированную в каледонскую эпоху тектогенеза (главным образом, в салаирскую фазу).

Исследованные интрузивы являются небольшими (площадью в 1—4 км²) дайко-и штокообразными телами и относятся к типу трещинных с некоторыми чертами интрузий центрального типа. Становление интрузивов происходило в несколько последовательных во времени фаз, причем в отдельных случаях (уртиты Кил-Шалтырского массива) отмечается неодноактность образования нефелиновых пород одного и того же состава. Основанием для последнего заключения послужило, в частности, обнаружение в северной половине уртитового тела этого месторождения более древних, чем уртиты, образований (главным образом, ийолит-порфиров и близких к ним), являющихся дайковыми аналогами щелочной магмы, давшей начало уртитам.

Среди щелочных пород исследованных интрузивов наибольшее распространение имеют титан-авгитовые уртиты, породы нефелин-сиенитового (точнее уртито-сиенитового) ряда, щелочные габброиды (обычно близкие к тералитам), породы промежуточного состава (тералито-сиениты). Характерно, что бесполевошпатовые и содержащие полевые шпаты нефелиновые породы обособлены в пространстве и, вероятно, во времени своего образования. Так, Горячегорский и Кургусульский интрузивы сложены нефелиновыми породами только полевошпатовой ассоциации. В Кия-Шалтырском интрузиве наблюдаются как те, так и другие породы, однако они образуют резко обособленные тела, причем на основании наблюдения непосредственных контактов устанавливается, что породы полевошпатовой ассоциации (нефелиновые сиениты) являются более молодыми, чем не содержащие полевой шпат (уртиты).

Парагенетические комплексы минералов в пределах отдельных интрузивных тел довольно устойчивы. В то же время количественные взаимоотношения между минералами в пределах большинства тел испытывают хотя и не резкие, но порой значительные по амплитуде колебания. Особенно это характерно для пород уртито-сиенитового ряда, для которых обычно можно проследить постепенные переходы в такой последовательности: нефелиновый сиенит — уртито-сиенит — полевошпатовый уртит. Подобная последовательная смена пород происходит иногда незакономерно в пространстве, однако все же удается подметить общую тенденцию к возрастанию содержания нефелина в породе в направлениях снизу вверх и от контактов к центральным частям тел. Такая же тенденция устанавливается и для щелочных полевых шпатов, противоположная — для цветных минералов. Очевидно, эти явления объясняются процессами гравитационной дифференциации при подъеме щелочных расплавов в верхние горизонты и in situ в камерах плутонов, а также ассимиляцией боковых пород на этих же стадиях формирования интрузий.

Все группы интрузивных нефелиновых пород сопровождаются весьма развитой и разнообразной серией дайковых образований, в большинстве случаев также нефелинсодержащих. Это ийолит-порфиры, микроийолиты, уртит-порфиры, камптониты, берешиты, нефелиновые сиенит-порфиры, нефелиновые и щелочные сиениты, тингуаиты и некоторые другие.

Следует отметить различия в составе постмагматических образований, сопровождающих нефелиновые породы бесполевошпатовой и полевошпатовой ассоциаций. С первыми связаны содалит (главным образом, гакманит),

графит, натролит, канкринит, карбонатные и кремнисто-карбонатные образования, либенерит, сульфиды. В нефелиновых породах второй ассоциации имеют значительно большее развитие карбонатные, кремнисто-карбонатные и кремнистые образования, присутствуют флюорит, альбит, графит, цеолит, сульфиды и некоторые другие минералы. Графит в последнем случае встречается значительно реже, чем в связи с бесполевошпатовыми нефелиновыми породами. Последнее обстоятельство, очевидно, связано с тем, что уртиты на значительной площади прорывают породы, обогащенные органикой, в то время как на территории развития полевошпатовых пород преимущественное распространение имеют бедные органикой породы.

При несомненных различиях между обеими выделенными ассоциациями нефелиновые породы изученных интрузивов обладают многими общими петрохимическими чертами. Все главные типы нефелиновых пород относятся к плюмазитовой группе $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3} = 0{,}52 \div 0{,}88$. Соотношение Na_2O, K_2O и Al_2O_3 является неблагоприятным для образования натриевых темноцветных минералов $\left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3 - K_2O} = 0{,}44 \div 0{,}84\right)$. Можно отметить также обычно повышенное содержание в нефелиновых породах окиси кальция по сравнению со средним ее содержанием в подобных породах.

На основании возрастной и пространственной близости основных, щелочно-основных и щелочных пород (причем последние являются наиболее молодыми из этих трех групп), наличия многих сходных особенностей их химического и минерального составов и других общих черт, а также на основании анализа отдельных важных особенностей состава нефелиновых пород и характера его эволюции устанавливается генетическая связь нефелиновых пород всех исследованных интрузивов с основной магмой. В ходе магматической дифференциации первоначально происходило обогащение расплавов щелочами (главным образом Na), глиноземом и летучими (главным образом P, Cl и S, а отчасти F, H_2O и, возможно, углеродом). В дальнейшем эволюция состава магмы в результате процессов глубинной дифференциации была направлена в сторону увеличения отношения FeO : MgO, возрастания роли калия среди щелочей, обогащения кремнеземом и летучими (главным образом F, H_2O и CO_2).

При формировании интрузивов нефелиновых пород существовали многочисленные благоприятные условия, способствовавшие интенсивному проявлению процессов взаимодействия магмы с вмещающими образованиями: преимущественно карбонатный состав вмещающих пород, гипабиссальные глубины формирования интрузивов, активность богатых летучими щелочных расплавов, мобильность тектонической обстановки в период внедрения и кристаллизации магмы, открытый характер дна камер и др. Периферические зоны интрузивных тел, контактирующих, в частности, с карбонатными образованиями, обеднены щелочами и обогащены кальцием. В них наблюдается повышенное содержание цветных минералов, апатита, возрастание основности плагиоклаза и т. п. Определенной зависимости между степенью контаминированности магмы отдельных интрузивных фаз и относительным возрастным положением этих фаз не устанавливается. Следует заметить, что основные различия в составе нефелиновых пород исследованных интрузивов в большинстве случаев не зависят от состава вмещающих пород верхних горизонтов. Так, например, трахитоидные уртито-сиениты Кургусульского интрузива, располагающиеся среди карбонатных пород, больше отличаются от титан-авгитовых уртитов Кия-Шалтырского интрузива, залегающих среди, в общем, сходных пород, чем от уртито-сиенитов Горячегорского интрузива, прорывающих в верхних горизонтах эффузивные образования. По-видимому, основной причиной разнообразия нефелиновых пород является некоторая их разновозрастность, отщепление щелочных расплавов на различных стадиях глубинной дифференциации магмы.

Дифференциация базальтоидной магмы, приведшая к образованию щелочных расплавов, в какой-то степени стимулировалась глубинным поглощением магмой карбонатных пород, предполагать которое в больших масштабах, однако, нет достаточных оснований.

Значительное влияние на ход дифференциации основной магмы и на весь процесс становления щелочных интрузий, несомненно, оказали особенности тектонической обстановки. Тектоническая активность, вероятно, имела место лишь на заключительных этапах магматической дифференциации. Формирование же столь однородных по составу, расплавов, как уртитовый, давший начало породам, приближающимся к анхимономинеральным образованиям, скорее всего, совершалось в течение значительного промежутка времени, на большой глубине и в сравнительно стабильной тектонической обстановке.

Территориальная и возрастная близость, сходство минерального и химического составов и некоторых других особенностей нефелиновых пород исследованных интрузивов позволяет считать эти породы комагматическими и выделить данный район в качестве части девонской щелочной петрографической провинции Кузнецкого Алатау.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
26 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. К. Баженов, Вопр. геол. Сибири, 1, 1945. [2] Р. Н. Ивашкина, Вестн. Зап. Сиб. и Новосибирск. геол. упр., № 4 (1959). [3] М. П. Кортусов, Вопросы магматизма и металлогении СССР, 1958. [4] А. М. Прусевич, Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр., № 2, 56 (1957). [5] А. Н. Чураков, Кузнецкий Алатау, История его геологического развития и его геохимические эпохи, 1932.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОХИМИЯ

К. К. ВОТИНЦЕВ и А. И. МЕЩЕРЯКОВА

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЬДА ОЗЕРА БАЙКАЛ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 VI 1960)

Химический состав ледовой фазы озерных водоемов изучен еще совершенно недостаточно. Для озер Восточной Сибири подобные данные в литературе вообще отсутствуют. Между тем, влияние ледового покрова на гидрохимический режим озер может быть весьма существенным. Достаточно напомнить, что толщина льда на озерах Восточной Сибири к концу зимы достигает 1—1,5 м, иногда 2 м, что при их общей глубине 3—7 м составляет до 30—70% объема водных масс озера. Так как большая часть солей при спокойном замерзании водоемов остается в жидкой фазе, то в результате такого вымораживания происходит значительное повышение минерализации озерной воды, наиболее резко проявляющееся в подледном слое в период нарастания толщины льда. Для бессточных мелководных озер с невысокой минерализацией воды рост последней в подледный период находится в прямой зависимости от толщины льда.

Весьма интересно было изучить химический состав ледовой фазы оз. Байкал.

Байкальская лимнологическая станция АН СССР занималась в свое время его исследованием ([6]). Однако материалы эти не были опубликованы и в дальнейшем оказались утерянными. Зимой 1959 г. мы решили вновь провести ряд анализов байкальского льда. Исследованию были подвергнуты монолиты льда, отобранные в районе пос. Лиственичного, на разрезе бухта Песчаная — протока р. Селенги Харауз и из залива Провал. Исследовался также молодой кристально-прозрачный лед, отобранный в районе Лиственичного в момент ледостава на озере, лед из прибрежных торосов, взятый в том же районе, и лед береговых наплесков («сокуев») из района Харауза.

Исследование монолитов льда, получаемых путем выпиливания из ледовой поверхности озера, велось послойно, обычно с подразделением на три слоя (верхний, средний и нижний). Так как толщина льда зимой 1959 г. на Байкале колебалась в пределах 40—63 см, то каждый слой монолита составлял около 15—20 см. В районе пос. Лиственичного отбор проб льда обязательно сопровождался взятием проб воды из подледного слоя и с глубины 5 м. Пробы воды из подледного слоя отбирались с помощью сифона, вводимого во избежание возможного перемешивания, через просверленные ледовым буром отверстия.

Отобранные пробы льда после их таяния хранились в широкогорлых склянках иенского стекла с притертыми пробками, предварительно тщательно выщелоченных водой.

Методика анализов была общепринятой. Следует лишь отметить, что для определения сульфатов и хлоридов проводилось предварительное упаривание воды (0,5—1,0 л до 100 мл). Несмотря на это, благодаря очень низкому содержанию указанных компонентов во льду, полученные результаты не могут претендовать на большую точность.

Таблица 1

Химический состав льда озера Байкал по наблюдениям 1959 г. (в миллиграммах на литр)

Дата отбора проб	Место отбора проб льда и его характеристика	Горизонт, см	pH	Si	$N_{нитратн.}$	$P_{фосфатн.}$	Окисляемость	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Сумма ионов
22 I	Против пос. Лиственичного в 1,5 км от берега, молодой кристально-прозрачный лед, толщина 12 см	0—12	—	0,14	0,001	0,004	0,89	8,5	0,5	0,4	1,0	0,4	1,8	12,6
2 II	Там же, прибрежный торос, толщина 12 см	0—12	—	0,14	0,000	0,002	0,74	4,9	0,4	0,1	0,3	0,1	1,6	7,4
10 II	Там же, 200 м от берега, толщина льда 42 см, верхний слой 30 см, с большим количеством пузырьков воздуха (мутный)	0—15	—	0,14	0,005	0,005	0,60	9;8	—	0,2	1,5	0,3	—	—
		15—30	—	0,09	0,005	0,004	0,53	8,5	0,5	0,2	1,0	0,2	2,0	12,4
		30—42	—	0,09	0,001	0,004	0,56	4,9	0,5	0,2	0,1	0,1	1,9	7,7
20 II	Там же, кристально-прозрачный лед, толщина 42 см	0—15	6,50	0,05	0,000	0,004	0,44	3,7	0,3	0,2	0,0	0,0	1,7	5,9
		15—30	6,10	0,05	0,000	0,004	0,44	3,7	—	0,2	0,0	0,0	—	—
		30—42	6,05	0,05	0,000	0,004	0,44	3,7	—	0,2	0,0	0,0	—	—
12 III	Там же, 7 км от берега, кристально-прозрачный лед, толщина 52 см	0—15	6,50	0,19	0,000	0,000	0,29	4,9	0,2	0,1	0,2	0,1	1,6	7,1
		15—30	6,21	0,19	0,000	0,000	0,25	4,9	—	0,1	0,2	0,1	2	—
		30—52	6,21	0,19	0,000	0,000	0,33	4,9	—	—	0,2	0,1	—	—
12 III	Там же, 4 км от берега, кристально-прозрачный	0—10	6,02	0,19	0,000	0,000	0,54	4,9	0,5	0,1	0,2	0,1	1,7	7,5
10 IV	Там же, 100 м от берега, толщина льда 48 см, верхний слой 30—40 см распался на игольчатые кристаллы	0—15	6,21	0,19	0,000	0,002	0,48	4,9	0,7	0,2	0,2	0,1	1,9	8,0
		15—30	6,21	0,14	0,000	0,002	0,48	4,9	0,7	0,2	0,2	0,1	1,9	8,0
		30—48	6,21	0,14	0,000	0,002	0,48	4,9	0,2	0,3	0,4	0,1	1,5	7,4
18 IV	Там же, 50 м от берега, толщина льда 40 см, лед распался на кристаллы снеговые воды прошли сквозь лед	0—15	6,41	0,19	0,007	0,002	0,98	4,9	—	1,1	0,6	0,2	—	—
		15—30	6,30	0,19	0,005	0,002	0,63	3,7	—	0,1	—	—	—	—
		30—40	6,30	0,19	0,005	0,002	0,55	3,7	0,4	0,6	—	—	—	—
18 IV	Там же, 2 км от берега, характер льда тот же	0—20	6,21	0,19	0,001	0,002	0,82	3,7	—	0,1	0,3	0,1	—	—
13 III	Разрез бухта Песчаная — протока Харауз, 3 км от бухты Песчаной, кристально-прозрачный лед, толщина 54 см	0—20	—	0,28	0,000	0,002	0,54	6,1	—	0,2	0,3	0,1	—	—
		20—40	—	0,28	0,018	0,002	0,54	4,9	0,7	0,1	0,3	0,1	1,7	7,8
		40—54	—	0,28	0,022	0,002	0,54	4,9	—	0,1	0,3	0,1	—	—
13 III	Там же, 18 км от Харауза, кристально-прозрачный лед, толщина 63 см	0—20	—	0,19	0,022	0,003	1,25	4,9	0,7	0,2	0,4	0,1	1,7	8,0
		20—40	—	0,19	—	0,003	0,71	4,9	0,7	0,2	0,3	0,1	1,8	8,0
		40—63	—	0,19	0,018	0,003	0,50	6,1	0,3	—	0,3	0,1	—	—
13 III	Там же, 1,5 км от Харауза, кристально-прозрачный лед, толщина 52 см	0—20	—	0,19	0,026	0,002	0,66	4,9	0,7	0,1	0,4	0,1	0,6	7,8
		20—40	—	0,19	0,022	0,002	0,66	6,1	0,7	0,2	0,4	0,1	1,8	9,3
		40—52	—	0,19	0,022	0,002	0,54	4,9	0,7	0,1	0,4	0,1	1,6	7,8
13 III	Наплеск на краю заберега («сокуй») в 1 км от Харауза	—	—	1,31	0,040	0,004	4,03	24,4	2,0	2,4	5,4	0,8	4,1	39,1
11 III	Залив Провал, кристально-прозрачный лед, толщина 100 см	0—15	—	0,19	0,018	0,002	0,66	4,9	0,7	0,3	0,3	0,1	1,8	8,1
		40—60	—	0,19	0,18	0,002	0,62	4,9	—	0,3	0,2	0,1	—	—
		80—100	—	0,19	—	0,002	0,54	4,9	0,9	0,2	0,2	0,1	2,0	8,3

Результаты проведенных исследований (табл. 1) подтвердили высказанное ранее ([1], [5]) мнение о крайне низкой общей минерализации байкальского льда. В среднем кристально-прозрачный лед Байкала содержит гидрокарбонатов 4,55, сульфатов 0,53, хлоридов 0,18, кальция 0,26, магния 0,09, натрия и калия 1,73 мг/л. Так же низко в нем и содержание соединений биогенных элементов.

Сравнивая содержание указанных компонентов во льду с их содержанием в поверхностном слое воды озера в зимний период, легко видеть, что коэффициенты распределения отдельных компонентов между твердой и жидкой фазами сильно разнятся. Так, в ледовой фазе остается всего около 1—1,5% кальция и магния, до 6% гидрокарбонатов, по 10% сульфатов, нитратного азота и фосфатного фосфора и по 25—30% хлоридов и щелочных металлов. Что касается органического вещества, то его содержание во льду Байкала оказывается относительно более высоким. В среднем окисляемость ледовой воды достигает 0,57 мг кислорода на 1 л, что составляет до 50% от величин окисляемости байкальской воды в подледный период.

Вертикальное распределение компонентов во льду Байкала большей частью гомогенно. Некоторое повышение минерализации наблюдается иногда только в верхнем слое монолитов, что связано с захватом льдом солей из воды в момент ледостава. Повышенная минерализация верхнего 30-сантиметрового слоя льда, отобранного против пос. Лиственичного 10 II 1959 г., связана со строением исследуемого ледяного поля: в момент ледостава, прошедшего здесь в ветренную погоду, под верхнюю ледяную корку были набиты льдины (так называемые «подсовы» ([2])), которые при смерзании захватили частично окружающую их воду.

Интересно отметить, что лед на разрезе бухта Песчаная — протока Харауз отличается от льда из района пос. Лиственичного более высоким содержанием нитратного азота и повышенной окисляемостью. Вероятно, здесь сказывается влияние р. Селенги, обогащающей байкальские воды зимой указанными компонентами.

Химический состав льда прибрежных наплесков («сокуев») резко отличается от состава кристально-прозрачного льда озера. Это связано с условиями образования наплесков: при намерзании их растворенные в воде соли успевают перейти в жидкую фазу лишь частично.

Изложенные выше материалы показывают, что байкальский лед действительно очень мало минерализован, приближаясь по своему химическому составу к составу атмосферных осадков, выпадающих на территории Прибайкалья ([3]).

Возникает вопрос о влиянии процесса ледообразования на Байкале на химический состав подледной воды.

Исходя из величин среднего химического состава вод Байкала ([4]) и принимая максимальную толщину льда на озере равной в среднем 80 см, не-

Таблица 2

Химический состав подледного слоя воды оз. Байкал в 1959 г. против пос. Лиственичного, 200 м от берега (в миллиграммах на литр)

Показатель	10 II 1959 г.		20 II 1959 г.		Показатель	10 II 1959 г.		20 II 1959 г.	
	подледн. вода	вода с глуб. 5 м	подледн. вода	вода с глуб. 5 м		подледн. вода	вода с глуб. 5 м	подледн. вода	вода с глуб. 5 м
pH	—	—	7,30	7,40	SO_4^{2-}	6,6	—	—	—
Кремний	0,74	0,74	0,93	0,93	Cl^-	0,6	0,6	0,6	0,8
Азот нитратный	0,072	0,072	0,072	0,068	Ca^{2+}	16,0	15,2	15,2	14,8
Фосфор фосфатный	0,013	0,011	0,013	0,013	Mg^{2+}	3,2	3,2	3,3	3,4
Окисляемость	1,00	0,96	0,84	0,84	$Na^+ + K^+$	5,8	—	—	—
HCO_3^-	70,8	69,5	69,5	69,5					

трудно подсчитать, что в процессе ледообразования в подледный слой воды озера поступает с 1 м² его поверхности около 71 г ионов: HCO_3^- 49,5, SO_4^{2-} 3,8, Cl^- 0,2, Ca^{2+} 11,9, Mg^{2+} 2,4, $Na^+ + K^+$ 3,2 г.

Сразу после ледостава нарастание толщины льда на Байкале идет с довольно большой скоростью — до 5—7 см в сутки. Следовательно, в течение суток в этот период в подледный слой воды будет поступать с 1 м² поверхности озера до 4,5—6,3 г ионов. Столь заметное обогащение подледного слоя воды озера солями должно было бы сказаться и на его химическом составе. Однако сравнение химического состава подледной воды с составом воды нижележащих слоев (табл. 2) показало, что некоторый, очень небольшой, рост минерализации заметен лишь в начальный период после ледостава. В дальнейшем эти различия сглаживаются. Факт этот указывает на достаточно интенсивный водообмен по крайней мере в верхних слоях воды Байкала в зимний подледный период.

Байкальская лимнологическая станция
Восточно-Сибирского филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
15 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. К. Вотинцев, Гидрохимия озера Байкал, Диссертация, Иркутск, 1953. [2] К. К. Вотинцев, Природа, № 8 (1949). [3] К. К. Вотинцев, ДАН, **95**, № 5 (1954). [4] К. К. Вотинцев, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 2 (1958). [5] В. М. Гортиков, Зап. Гос. гидрол. инст., **15**, 1936. [6] Г. Ю. Верещагин, Тр. Байкальск. лимнол. станции, 9, 1939.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕОХИМИЯ

Е. С. ТИХОМИРОВА

К ГЕОХИМИИ СЛАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБАЛТИЙСКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 VII 1960)

Кукерситовые сланцы Прибалтийского бассейна отличаются от генетически сходных с ними нижневолжских сланценосных пород Поволжья повышенной карбонатностью, большей обогащенностью органическим веществом и некоторым снижением количества терригенного материала (рис. 1). Ранее установлено ([6]), что в нижневолжских сланцах не наблюдается концентрации Fe, Mn и «малых» элементов за исключением P и Cu, количество которых несколько увеличено в породах с повышенным содержанием органического вещества. Кукерситовые сланцы в этом отношении не изучены, хотя выяснение влияния указанных выше отличий состава на концентрацию и характер размещения в них различных элементов представляет значительный интерес.

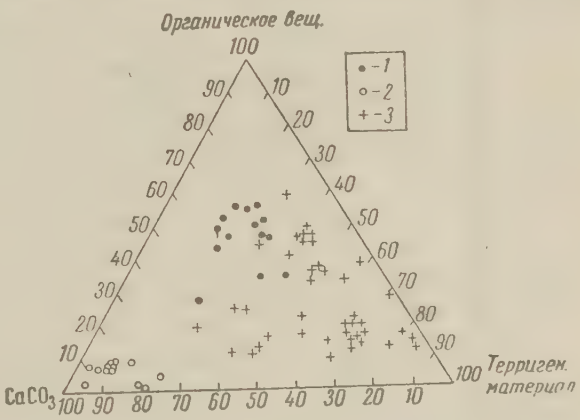


Рис. 1. Соотношение основных слагающих компонентов в отложениях кукрузеского горизонта Прибалтийского бассейна и сланцах J_3^{Vi} Поволжья. *1* — сланцы кукрузеского горизонта, *2* — известняки кукрузеского горизонта, *3* — сланцы J_3^{Vi}

Автором были отобраны и изучены образцы кукерситовых пород по шахтам Ахтме и Кивиыли Прибалтийского бассейна*. В этих образцах произведено определение их состава химическим путем (лаборатория под руководством Э. С. Залманзон) и спектроскопически. Всего было выполнено 280 анализов на содержание Fe, Mn, P, CO_2, $C_{орг}$ и «малых» элементов.

Кукерситовые отложения Прибалтийского бассейна относятся по возрасту к кукрузескому горизонту среднего ордовика. Согласно литературным данным ([1], [2]), они являются отложениями нормального морского бассейна, располагавшегося широтно вдоль южной окраины Балтийского щита. В центральных частях моря накапливались известняки и мергели, в периферических — преимущественно мергели. Сланцы распространены в северной половине среднеордовикского моря. Они переслаиваются с известняками, отличаясь от последних большим содержанием органического вещества и обломочного материала (см. рис. 1). Увеличение карбонатности и уменьшение терригенной части в сланцах наблюдается в западном направлении ([3]). Известняки, из которых наиболее выдержанными в разрезе являются два пласта: A′/B (16 см), приуроченный к нижней, и C/D (20 см), к средней частям разреза,— весьма мелководные образования, на что указывают многочисленные поверхности размывов и взмучивания внутри пластов, а также наличие водорослей Girvanella.

* Автор пользуется случаем выразить свою глубокую благодарность С. С. Баукову за большую помощь в работе.

Таблица 1

Распределение элементов по типам пород в отложениях кукрузского горизонта среднего ордовика Прибалтийского бассейна и нижнего волжского яруса верхней юры Поволжья

Элемент	Кукрузские отложения			Отложения нижнего волжского яруса верхней юры		
	сланцы известковистые	сланцы известковые	известняки	сланцы известковистые	сланцы известковые	мергели
Железо	1,2 / 1,56 (1)	1,56 / 2,4 (1,5)	1,2 / 8,4 (5,3)	2,79 / 3,32 (1)	2,09 / 3,26 (0,98)	2,26 / 10,21 (3,08)
Марганец	0,014 / 0,018 (1)	0,015 / 0,023 (1,3)	0,036 / 0,29 (16,1)	0,0142 / 0,021 (1)	0,032 / 0,052 (2,5)	0,08 / 0,355 (16,9)
Фосфор	0,027 / 0,035 (1)	0,03 / 0,047 (1,3)	0,026 / 0,12 (2,8)	0,391 / 0,496 (1)	0,514 / 0,8 (1,6)	0,09 / 0,462 (0,9)
Ванадий	0,0021 / 0,0027 (1)	0,0019 / 0,0029 (1,1)	0,0004 / 0,0026 (0,96)	0,0109 / 0,0128 (1)	0,0080 / 0,0122 (0,9)	0,0041 / 0,0213 (1,6)
Хром	0,0027 / 0,0035 (1)	0,0021 / 0,0032 (0,9)	0,0010 / 0,0064 (1,8)	0,0073 / 0,0096 (1)	0,0070 / 0,0110 (1,3)	0,0056 / 0,0163 (1,9)
Никель	0,0024 / 0,0031 (1)	0,0008 / 0,0028 (0,9)	0,0002 / 0,0009 (0,3)	0,0114 / 0,0133 (1)	0,0088 / 0,0133 (1)	0,0030 / 0,0141 (1,06)
Кобальт	0,0013 / 0,0016 (1)	0,0010 / 0,0012 (0,75)	0,0012 / 0,0085 (5,3)	0,0014 / 0,0017 (1)	0,0018 / 0,0027 (1,6)	0,0014 / 0,0059 (3,4)
Медь	Нет	Следы	Нет	0,0050 / 0,0058 (1)	0,0035 / 0,0053 (0,91)	0,0009 / 0,0027 (0,37)

Примечание. Над чертой — содержание элементов в процентах на натуральную породу, под чертой — то же в пересчете на бескарбонатное вещество, в скобках — относительное содержание.

Рассматривая распределение $Fe_{вал}$ по типам пород (табл. 1), последовательность которых в общих чертах отражает смену условий осадконакопления от мелководных к более глубоководным, можно сделать вывод, что среднее содержание этого элемента в известковистых сланцах и известняках одинаково и лишь незначительно повышено в известковых разностях сланцев. Это обстоятельство свидетельствует о том, что органическое вещество не способствует концентрации $Fe_{вал}$, а действует до некоторой степени как разбавитель. Последнее подтверждается наличием обратной зависимости между $Fe_{вал}$ и $C_{орг}$ (рис. 2*а*), однако эта связь имеет качественный характер. При пересчете на бескарбонатное вещество (табл. 1) содержание $Fe_{вал}$ возрастает и в сланцах, и, особенно, в известняках, что свидетельствует о тенденции к выносу этого элемента в центральные части водоема. Для уточнения характера распределения $Fe_{вал}$ между прибрежными и пелагическими фациями было вычислено относительное его содержание, причем за единицу принималось количество его в известковистых сланцах. Как следует из табл. 1, железо накапливается в центральных частях водоема в 5,3 раза больше, чем в прибрежных.

Распределение P по типам пород почти тождественно размещению Fe (см. табл. 1). Аналогично последнему, количество P в известковистых сланцах и известняках одинаково. Следовательно, биогенное поступление фосфора в осадок не имело существенного значения. Этот вывод подтверждается наличием обратной зависимости P с $C_{орг}$ и прямой — с терригенным материалом (см. рис. 2 *б*, *в*). При пересчете на бескарбонатное вещество количество фосфора во всех породах возрастает. Анализ относительного содержания, вычисленного так же, как для $Fe_{вал}$, показывает, что P накапливался в центральной части моря в 2,8 раза больше, чем в прибрежной.

Распределение Mn, в отличие от Fe и P, характеризуется непрерывным увеличением абсолютных значений по мере роста содержания карбонатного материала (см. табл. 1). Количество его в известняках больше, чем в сланцах. Это свидетельствует о том, что биогенный фактор не влиял

существенно на его накопление. Как видно из табл. 1, Mn обладал наибольшей тенденцией к выносу в пелагические части водоема (16,1).

В распределении «малых» элементов (см. табл. 1), кроме Cu, которая присутствует в единичных образцах, и только в виде следов, наблюдается отчетливо выраженная тенденция к уменьшению содержания по мере роста карбонатного материала. Количество V, Cr, Ni и Co в сланцах (последнего только в известковистых разностях) повышено по сравнению с известняками. Это могло быть связано или с преобладанием роли органического вещества в концентрации этих элементов, или с поступлением их, преимущественно вместе с обломочным материалом; при этом надо учесть, что сланцы содержат его в большем количестве, чем известняки. Наличие обратной корреляционной зависимости у V, Cr и Co с $C_{орг}$ и прямой — с терригенной частью (для примера приводится соотношение V и Cr с этими компонентами — рис. 3 *а*, *б*) свидетельствует о том, что второй путь поступления элементов в осадках преобладал. Связь Ni с обломочным материалом выражена нечетко, по-видимому, вследствие его энергичного перераспределения в осадке, так как содержание этого элемента испытывает большие колебания — во многих образцах он вообще отсутствует или встречается в виде следов. Пересчет на бескарбонатное вещество показывает, что содержание Co и Cr возрастает в известняках, V — держится приблизительно на одном уровне, а Ni — уменьшается. Вычислив аналогично Fe, Mn и P относительные содержания малых элементов, получаем (см. табл. 1), что наибольшей тенденцией к выносу в пелагические части водоема отличался Co (5,3), слабее мигрировал Cr (1,8), V накапливался в прибрежных и пелагических частях водоема примерно одинаково. Наименьшей тенденцией к выносу характеризовался Ni (0,3). Cu почти не мигрировала.

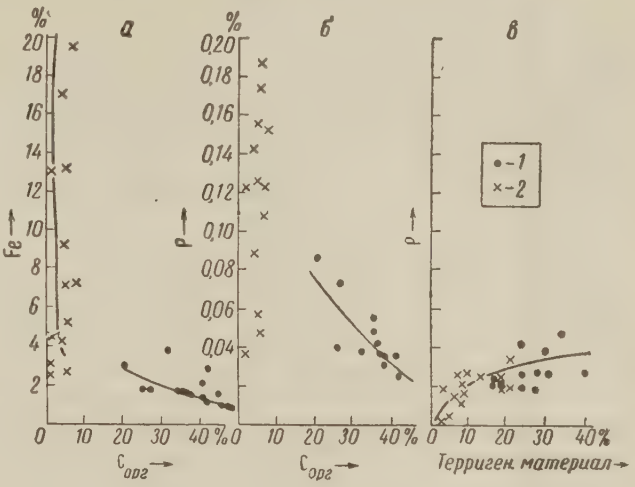


Рис. 2. Соотношения элементов: *а* — $Fe_{вал}$ с $C_{орг}$ и *б* — P с $C_{орг}$ (в пересчете на бескарбонатное вещество), *в* — P с терригенным материалом. *1* — сланцы, *2* — известняки

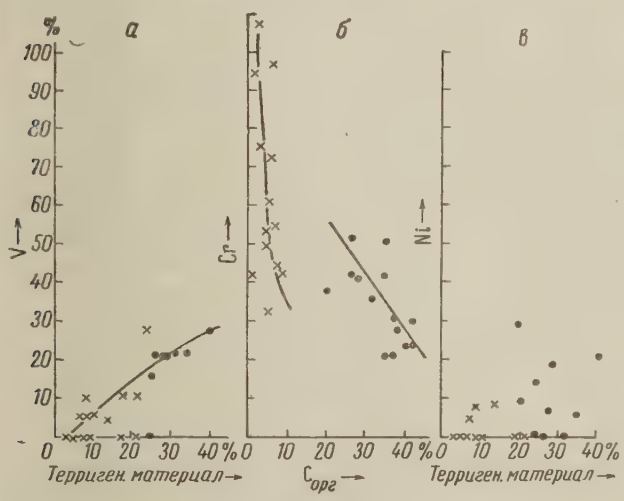


Рис. 3. Соотношения элементов: *а* — V с терригенным материалом, *б* — Cr с $C_{орг}$ (в пересчете на бескарбонатное вещество), *в* — Ni с терригенным материалом

Сравнив кукерситовые породы с нижневолжскими отложениями (см. табл. 1), видим, что общий характер размещения элементов по типам пород сходен, но имеются также и некоторые отличия.

Содержание всех изученных элементов, и особенно P, V, Ni и Cu, в кукерситовых породах значительно понижено по сравнению с нижневолжскими, в которых они находятся на уровне кларковых значений. В кукерситовых сланцах, в отличие от нижневолжских, где существенное значение при поступлении P и Cu имел биогенный фактор, такого явления не наблюдается. Все элементы обнаруживают более или менее ясно выраженную прямую зависимость от количества терригенного материала и обратную — от содержания $C_{орг}$. Следовательно, общее снижение содержания элементов в кукерситовых сланцах по сравнению с нижневолжскими связано с уменьшением в первых терригенной примеси.

В период накопления кукерситовых отложений Fe, P и Co мигрировали более энергично, чем в нижневолжское время. Наоборот, вынос V, Ni и Cu был интенсивнее в нижневолжский век. Миграция Mn и P была приблизительно одинаковой как в кукрузеское время, так и в нижневолжское. Расположив элементы в убывающем порядке по интенсивности их выноса в период образования кукерситовых отложений, получаем следующий ряд: Mn, Co, Fe, P, Cr, V, Ni, Cu. Для того чтобы сопоставить его с рядом во время образования сланцевых пород $J_3^{V_l}$ было вычислено в последних относительное содержание элементов, причем количество каждого из них в известковистых сланцах было принято за единицу. Как следует из табл 1, по интенсивности сдвига в пелагические части водоема элементы располагаются следующим образом: Mn, Co, Fe, Cr, V, Ni, Co. Вопрос о месте P в этом ряду следует рассмотреть более подробно. Относительное содержание его в породах $J_3^{V_l}$ (см. табл. 1) составляет всего 0,9, и на основании этого по интенсивности миграции он должен был бы находиться на предпоследнем месте, между Ni и Cu. Однако, как было установлено автором ([6]), вынос P в период накопления отложений $J_3^{V_l}$ был больше, чем об этом можно судить на основании его относительных значений. Учитывая это обстоятельство и по аналогии с миграционным рядом, выявленным в целом для времени накопления сланценосных отложений $J_3^{V_l}$: Co, Mn, Fe, P (?), Cr, Ni, V, Cu ([6]) — и отличающимся от такового для периода образования собственно сланцевых пород этого же возраста, приведенного выше, небольшой перестановкой элементов, условно можно принять, что фосфор выносился сильнее, чем Cr, но менее, чем Fe. В таком случае миграционный ряд будет следующим: Mn, Co, Fe, P (?), Cr, V, Ni, Cu. Сравнив его с рядом, выявленным для кукерситовых пород, видим, что они полностью совпадают.

Сходство рядов в отложениях, отличных по возрасту и пространственному расположению, свидетельствует, что они являются не случайными, а генетическими и обусловлены близостью условий седиментогенеза.

Согласно данным Н. М. Страхова ([4], [5]), интенсивный сдвиг повышенных содержаний элементов в сторону пелагических фаций свидетельствует о выносе их преимущественно в виде растворов. Следовательно, Mn, Co, Fe, P и отчасти Cr мигрировали главным образом в виде растворов. Остальные элементы перемещались почти исключительно в сорбированном виде на глинистых частицах.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Атлас литолого-фациальных карт Русской платформы, 1956. [2] С. С. Бауков, Тр. Инст. геол. АН ЭстССР, в. 1 (1956). [3] С. С. Бауков, Тр. Инст. геол. АН ЭстССР, в 2 (1958). [4] Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. [5] Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 155 (1955). [6] Е. С. Тихомирова, ДАН, 131, № 3 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ГЕНЕТИКА

С. А. БОГАТЫРЕВА, М. П. ЗНАМЕНСКАЯ, Х. Ф. КУШНЕР, И. Г. МОИСЕЕВА и Е. В. ТОЛОКОННИКОВА

ОПЫТ ВВЕДЕНИЯ ЧУЖЕРОДНОЙ ДНК КУРАМ

(Представлено академиком Н. М. Сисакяном 1 IX 1960)

В нашей стране и за рубежом в последнее время было проведено много опытов по переливанию крови от одной породы животных другой породе (главным образом на птицах). В этих опытах убедительно показано, что систематическая инъекция чужеродной крови на протяжении нескольких месяцев может вызывать изменения морфологических признаков у потомства реципиентов.

Однако вопрос о том, какие именно компоненты крови ответственны за подобные изменения признаков в потомстве реципиентов, остается до сих пор невыясненным и требует экспериментального исследования.

В этом отношении заслуживает внимания работа Х. Ф. Кушнера с сотр. ([1]), в которой было найдено, что вливание курам одной только плазмы крови, лишенной форменных элементов (а следовательно и ДНК) и состоящей главным образом из белков, способно вызывать такие же изменения у потомства реципиентов, как и введение цельной крови.

В то же время, сходные результаты получаются и при введении птицам чужеродных изолированных ядер эритроцитов крови. Такие опыты недавно были проведены на утках ([2]). При инъекции изолированных ядер эритроцитов мускусных уток молодым утятам пекинской породы удалось получить ряд изменений в пигментации реципиентов и у их потомства.

На микроорганизмах за последние 15 лет рядом исследователей были получены неоспоримые доказательства возможности возникновеия у них глубоких направленных изменений наследственных свойств путем введения им одной только ДНК, выделенной из других генотипических штаммов. В связи с этим возникла необходимость выяснить, возможно ли с помощью ДНК вызвать подобную же трансформацию наследственных признаков и у высших организмов. Актуальность решения этого вопроса еще более возросла в связи с опубликованием в 1957 г. работы Ж. Бенуа, П. Леруа, К. и Р. Вендрели ([3]), сообщивших, что им удалось получить направленные изменения окраски оперения и некоторых других морфологических признаков (осанки, веса и размеров тела) у пекинских уток путем введения им ДНК, выделенной из уток породы хаки-кэмпбелл.

Представляло интерес повторить опыт французских ученых на курах и попытаться выяснить, способна ли ДНК, полученная в чистом виде, вызывать у кур трансформацию наследственных признаков. Такой опыт был проведен нами в период 1958—1960 гг.

Препараты высокополимерной ДНК мы получали из эритроцитов крови кур породы нью-гемпшир путем предварительного выделения солевой экстракцией дезоксирибонуклеопротеида ([4]) с последующей депротеинизацией его по Кэрби ([5]). Препараты ДНК имели следующие показатели: P 8,3—8,6%; N 13,12—14,75%; N/P = 1,60—1,72. Величины $E_{(P)} = 5600—6400$ и $R_E = 0,50—0,58$ характеризовали препараты как высокополимерные. ДНК не изменяла своего ультрафиолетового поглощения в 6 *M* растворе мочевины (20°). Это позволяло думать, что ДНК сохраняла свою нативность.

Препараты ДНК в начале опыта высушивали спиртом и эфиром и хранили их в вакуум-эксикаторе в парах хлороформа на холоду. Подобным методом хранения пользовались Ж. Бенуа и К. Вендрели в своих опытах по трансформации у уток. Позднее мы стали хранить ДНК в течение 1 мес. в физиологическом растворе в присутствии антисептика на холоду. ДНК применялась нами в концентрации 1 мг/мл в растворе Тироде.

Введение ДНК в опыте 1958 г. мы осуществляли разными способами: в I серии опытов — в виде внутримышечных инъекций цыплятам, во II серии — путем введения ДНК в белок инкубируемого яйца, в III серии ДНК использовалась в виде разбавителя спермы при искусственном осеменении кур.

Реципиентами служили куры следующих пород: белые плимутроки и русские белые вивария Института генетики АН СССР с проверенной родословной, русские белые из совхоза «Птичное» Московской обл. и белые леггорны, завезенные в нашу страну из Америки. О генетической чистоте последних двух групп кур нам ничего не было известно. У контрольных и опытных цыплят (реципиенты и их потомство) описывали окраску оперения в суточном, 2- и 5-месячном возрасте.

В I серии опытов 74 головам цыплят русской белой породы (из вивария) и породы белый леггорн, начиная с 1—26-дневного возраста внутримышечно вводилась ДНК. Каждому реципиенту было введено по 58—110 мг ДНК. От опытных кур и петухов этой серии опытов было получено первое поколение цыплят — 262 головы; части из них (68 головам) повторно вводилась ДНК (всего 58 мг). Весной 1960 г. получено второе поколение (337 голов).

В результате опыта выяснено, что такое введение ДНК не изменило видимых морфологических признаков реципиентов и их потомков. Однако среди цыплят, полученных от американских белых леггорнов, которым производились инъекции ДНК, наблюдались единичные случаи появления особей с рыжими или черными перьями. Но эти случаи мы не считаем доказательными, так как и у контрольных американских леггорнов имелся такой же процент измененных особей.

Во II серии опытов в яйца (75 штук) от кур русской белой породы в период инкубации вводили ДНК в количестве 0,1—1,0 мг. Вывелось 32 цыпленка без каких-либо признаков изменения окраски оперения. Впоследствии этим цыплятам внутримышечно было введено по 58—93 мг ДНК. От них получены первое и второе поколения цыплят, также имевших типичное белое оперение.

В III серии опытов куры породы русская белая и белый плимутрок искусственно осеменялись спермой петухов своих пород, в которую было добавлено 0,5—1,0 мг ДНК. Осеменение кур производилось спустя 3—6 час. после взятия спермы и ее разбавления ДНК. Оплодотворяемоть кур в результате такого осеменения была очень низкой: 26,7 и 33,8%,— а в контрольных вариантах 70,7 и 87, %. Выводимость цыплят и их постэмбриональная жизнеспособность в опытных и контрольных вариантах оказалась почти одинаковой. В окраске оперения у цыплят, полученных от опытных кур, никаких изменений отмечено не было. Такая же картина наблюдалась в первом и во втором поколениях.

В 1959 г. опыт был повторен на партии цыплят русской белой породы из совхоза «Птичное». Было взято 134 цыпленка, и им в возрасте 2—19 дней начали вводить ДНК. В этом опыте введение ДНК осуществлялось по-разному: внутримышечно (93 цыплятам), внутривенно (21 цыпленку) и внутрибрюшинно (20 цыплятам). Большей части этих цыплят введено такое же количество ДНК, как и в первый год опыта (58—114 мг), а 22 молодкам — до 531,5 мг ДНК, т. е. такое количество, какое обычно вводят курам с кровью в опытах по переливанию крови. Контролем в опыте 1959 г. служили куры — русские белые из совхоза «Птичное».

У реципиентов в опыте 1959 г. наблюдались небольшие изменения окра-

ски оперения (в 5-месячном возрасте): единичные черные перья или палевый налет на белом оперении (у 9 особей из 107). Однако и среди контрольных кур имелись особи (14 из 128) с подобным же измененным оперением. У цыплят первого поколения (714 штук), полученных от кур-реципиентов, в суточном возрасте отклонений от нормальной окраски оперения не было.

Таким образом, наши опыты по введению ДНК, выделенной из крови кур одной породы в организм кур другой породы, не привели у опытной птицы к изменениям окраски внешних покровов, телосложения или каких-либо других признаков. Это было нами прослежено не только на реципиентах,но и на первом и втором поколениях, причем опыт был повторен дважды. Единичные случаи, в которых наблюдались изменения оперения у опытных цыплят, по нашему мнению, не могут служить достаточным доказательством трансформирующего действия ДНК, поскольку и в контроле наблюдался такой же процент измененных по окраске птиц.

Примерно в одно время с нами подобные работы проводились и другими исследователями, которые также сообщают об отрицательных результатах опытов по влиянию чужеродной ДНК на изменение наследственных признаков у высших животных. Это — работы Т. Перри и Д. Уокера ([6]) на крысах, С. Гершензона и др. ([7]) на тутовом шелкопряде, дрозофиле и мышах, Я. Свободы и В. Гашковой ([8]) на утках, К. Шофнера и К. Бергера ([9]) на курах, А. Тиги, И. Бенедезского и К. Лиссака ([10]) на мышах, крысах и кроликах, Дж. Берна и К. Кэрби ([11]) на крысах. Интересно, что и сами французские ученые — Ж. Бенуа, П. Леруа и Р. и К. Вендрели ([12]) — при повторении своих опытов по трансформации у птиц в 1957 и 1958 гг. не получили подтверждения своим первоначальным данным.

С положительным результатом подобный опыт был проведен О. Чепинога с сотр. на пекинских утках (личное сообщение на 1-й конференции по нуклеиновым кислотам и нуклеопротеидам, 1959 г., декабрь, Москва).

Вероятной причиной различных результатов в опытах по трансформации у высших организмов, по-видимому, являлись некоторые различия в методах получения ДНК, отделения ее от белка и хранения, в результате чего в одних случаях сохранялась, а в других случаях исчезала ее биологическая активность. Возможно также, что здесь имели большое значение индивидуальные различия по восприимчивости к воздействию ДНК; такие различия отмечены были и раньше в опытах с микроорганизмами, поэтому для выяснения трансформирующего действия ДНК на высших организмах необходимо проведение наблюдений на гораздо большем количестве особей при строжайшем соблюдении генетической чистоты опытного материала и при полной сохранности биологической активности вводимой ДНК.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
30 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Х. Ф. Кушнер, Е. В. Толоконникова, И. Г. Моисеева, ДАН, **129**, № 3, 674 (1959). [2] А. А. Чилингарян, Е. Ф. Павлов, Изв. АН СССР, биол. науки, **13**, № 1, 33 (1960). [3] J. Benoit, P. Leroy, C. et R. Vendrely, C. R., **244**, 2320 (1957). [4] H. Schwander, R. Signer, Helv. chim. Acta, **33**, 1521 (1950). [5] K. Kirby, Biochem. J., 66, № 3, 495 (1957). [6] T. Perry, D. Walker, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 99, 717 (1958). [7] С. М. Гершензон, И. П. Кок и др., Журн. общ. биол., **21**, № 5 (1960). [8] J. Svoboda, V. Haskova, Folia biol. (Prague), **5**, 402 (1959). [9] R. Schoffner, R. Burger, Poultry Sci., **38**, № 5, 1246 (1959). [10] A. Tigyi, J. Benedeczky, K. Lissak, Acta biol. Acad. scient. hung., **10**, 197 (1959). [11] J. Bern, K. Kirby, Exp. Cell Res., **17**, 547 (1959). [12] J. Benoit, P. Leroy, R. et C. Vendrely, Colloque International des ADN, Liège, 27—30, Septembre, 1959.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОФИЗИКА

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и А. М. ЕЛЬЯШЕВИЧ

К ТЕОРИИ МУТАЦИЙ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 22 VII 1960)

Ряд фактов свидетельствует о том, что точечные мутации сводятся к нарушению генетически заданного порядка в расположении нуклеотидов в молекулах дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) ([1]). Недавно Фреско и Альбертс показали, что в двойных спиралях синтетических полинуклеотидов, цепи которых содержат не соответствующие друг другу азотистые основания, образуются петли. Тем самым петля может служить молекулярной моделью точечной мутации ([2]). На рис. 1 показана схема различных типов таких мутаций ДНК.

Исходя из термодинамической теории редупликации ДНК, развитой в работах ([3-5]), вычислим термодинамические вероятности возникновения мутаций (петель) различных типов. Условие редупликации ДНК ([5])

$$-\Delta F = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_2 + \alpha\Delta\varepsilon_2}{2} - kT \ln\left(Q\frac{x_{PP}}{\bar{x}^*}\right) \geqslant 0, \qquad (1)$$

где ε_1 — энергия, выигрываемая при образовании химической связи между нуклеотидами; ε_2 — энергия образования водородных связей между аденином (А) и тимином (Т); $\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_2$ — то же для гуанина (Г) и цитозина (Ц); α — доля пар Г + Ц в ДНК; x_{PP} концентрация (активность) пирофосфата в окружающем растворе;

$$\bar{x}^* = {}^1/_2 (x_A + x_T + x_Г + x_Ц)\,[(1-\alpha)(1-\beta) + \alpha\beta]; \qquad (2)$$

x_K — активность в растворе нуклеотидтрифосфата НТФ, содержащего основание К (= А, Т, Г, Ц); $\beta = \dfrac{x_Г + x_Ц}{x_A + x_T + x_Г + x_Ц}$, Q характеризует изменение внутренней статистической суммы нуклеотида при поликонденсации. При образовании петли двойная спираль остается без изменений, но расстояние между ионами ближайших фосфатных групп уменьшается с 7 до 6 Å ([2]). Вероятность мутации в данном звене, содержащем основание К, определяем как

$$W = \exp(-\Delta F_K/kT) \qquad (3)$$

где ΔF_K — разность свободных энергий мутированного и немутированного состояния звена с основанием К в цепи ДНК. Считая, что Q одинаково для всех рассматриваемых случаев, находим при условии $\Delta F = 0$ (ср. ([1])) значения W для типов мутаций, показанных на рис. 1:

$$\text{для } (б)\quad W_1 = \frac{x_{K'}}{x_K}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{2K}}{kT}\right); \qquad (4)$$

$$\text{для } (в)\quad W_2 = \frac{\bar{x}^*}{x_K}\exp\left(-\frac{2\varepsilon_{2K} - \varepsilon_2 - \alpha\Delta\varepsilon_2}{2kT}\right); \qquad (5)$$

$$\text{для } (г)\quad W_3 = \frac{x_{K'}}{\bar{x}^*}\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \alpha\Delta\varepsilon_2}{2kT}\right); \qquad (6)$$

$$\text{для } (д)\quad W_4 = \frac{x_{K'}\,x_{K''}}{(\bar{x}^*)^2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \alpha\Delta\varepsilon_2}{kT}\right), \qquad (7)$$

где ε_{2K} — энергия водородных связей для основания К ($\varepsilon_{2A} = \varepsilon_{2T} = \varepsilon_2$, $\varepsilon_{2Г} = \varepsilon_{2Ц} = \varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_2$). В W_1 $K' \neq K$, а W_3 и W_4 K' и K'' — любые. Положим, например, $\varepsilon_2 = 8$ ккал/моль, $\Delta\varepsilon_2 = 2$ ккал/моль, $\alpha = 0{,}5$ и в

растворе $x_A = x_T = x_Г = x_Ц$. Тогда находим: $W_1 \sim 2 \cdot 10^{-6}$ для А и Т, $W_1 \sim 4 \cdot 10^{-8}$ для Г и Ц, $W_2 \sim 3 \cdot 10^{-3}$ для А и Т, $W_2 \sim 10^{-4}$ для Г и Ц, $W_3 \sim 6 \cdot 10^{-4}$, $W_4 \sim 3 \cdot 10^{-7}$. Вероятности мутаций различного типа сильно отличаются друг от друга. Наиболее вероятны мутации типа (*б*) для А и Т и типа (*г*). Действительные вероятности меньше приведенных вследствие увеличения электростатического отталкивания фосфатных групп.

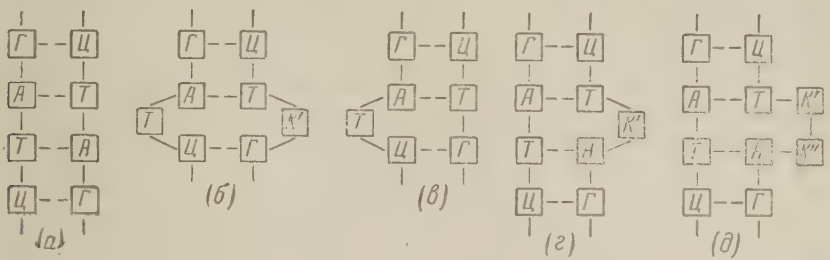


Рис. 1. (*а*) немутированное состояние, (*б*), (*в*), (*г*), (*д*) — мутации различного типа в звене Т—А; сплошные связи — химическая связь между нуклеотидами, пунктирные связи — водородные связи между азотистыми основаниями; К — нуклеотид, содержащий основание К′ (К = А, Т, Г, Ц); в (*б*) К = Т, Г, Ц, в (*г*) и (*д*) К′ и К″ — любые

Если считать эффективную диэлектрическую постоянную среды D равной 10 ([6]) и принять изменение энергии электростатического отталкивания во всех случаях одинаковым и равным

$$\Delta\varepsilon_{эл} = e^2\Delta r/\Delta r^2 \sim 1 \text{ ккал/моль}, \qquad (8)$$

где $\Delta r = 1$ Å, $r = 6{,}5$ Å, то вычисленные выше вероятности должны быть умножены на $\exp(-\Delta\varepsilon_{эл}/kT) \sim 0{,}1$.

Экспериментальные значения числа мутаций имеют порядок величины 10^{-5} на ген на поколение ([7]). Возникновению нового поколения предшествует ряд делений (для Drosophila melanogaster 20—30). Если число делений много меньше обратной величины вероятности мутирования, то число мутаций пропорционально числу делений. Считая, что одному гену отвечает 10^3 пар нуклеотидов, получаем, что средняя вероятность определенной точечной мутации в данном месте ДНК имеет порядок 10^{-10}. Эта величина много меньше приведенных выше значений W; расхождение станет еще больше, если действительные значения ε_2 и $\Delta\varepsilon_2$ меньше указанных. Однако действительное число мутаций может быть гораздо больше 10^{-10}, так как лишь немногие из них приводят к наблюдаемым изменениям признаков.

Вследствие того что энергия водородных связей в Г — Ц больше, чем в А — Т, более вероятно мутирование типа А — Т → Г — Ц, чем противоположное. Если изменчивость организмов действительно связана с изложенным, то в процессе эволюции содержание Г — Ц в ДНК должно возрастать. Экспериментальные данные не подтверждают этого положения. Процентное содержание Г — Ц в ДНК высших растений и позвоночных животных стабилизовано на уровне 40—44 % ([3]). Возможно, что это связано с неблагоприятными генетическими свойствами ДНК, обладающей повышенным содержанием Г — Ц — соответствующие мутации могут характеризоваться бо́льшим процентом леталей. Можно думать, что не все звенья макромолекулы ДНК генетически функциональны. В этом случае трудно объяснить стабилизованное содержание Г — Ц в высших организмах.

Очевидно, что пока мы не имеем оснований считать результаты чисто термодинамических расчетов согласующимися с опытом. Укажем две возможные причины такого несогласия.

Во-первых, вероятность мутаций может определяться не термодинамическими, а кинетическими факторами ([9]). Применительно к принятой модели с «петлями» это означает, что вероятность возникновения мутации определяется не энергией водородных связей, а энергией активации соот-

ветствующего процесса. Теоретический анализ такой возможности требует создания кинетики кооперативных процессов синтеза макромолекул на матрицах. Во-вторых, противоречие между термодинамической теорией и опытом можно устранить, если предположить, что точечная мутация выражается ошибкой не в одном звене, а в некоторой последовательности звеньев. Мы видели, что $W_4 \ll W_3$; очевидно, что увеличение длины петли означает резкое уменьшение вероятности ее образования. С другой стороны, мутация может выражаться последовательностью одиночных петель. Рассмотрение этого вопроса тесно связано с проблемой кодирования. Несмотря на отсутствие определенных успехов в нахождении кода ДНК — белок, есть основания думать, что за появление данной аминокислоты ответственна последовательность 3—4 нуклеотидов ([10]). Если мутация состоит в образовании одной длинной петли, то отпадают изложенные выше соображения о возрастании содержания Г — Ц в процессе эволюции. Трудно предположить, что мутируемая последовательность звеньев ДНК состоит только из А и Т. Напротив, если генетически функционально образование последовательности единичных петель, то указанные соображения сохраняются.

Из формул (4) — (7) следует, что вероятность мутаций зависит от соотношения между относительными концентрациями различных нуклеотидов в растворе. Для того чтобы уровень спонтанных мутаций был постоянен, это соотношение должно сохраняться неизменным. Любое нарушение баланса приведет к изменениям в числе и типах мутаций. Это положение в принципе может быть проверено экспериментально. Оно, по-видимому, сохранит справедливость и при кинетическом механизме мутирования.

Одно из косвенных воздействий радиации на мутирование может состоять в нарушении баланса нуклеотидов в цитоплазме. Известно, что коротковолновая радиация по-разному действует на различные нуклеотиды. Здесь существенно локальное воздействие квантов на нуклеотиды, находящиеся в непосредственной близости от редуплицируемой ДНК.

Формулы (4) — (7) показывают, что вероятности мутаций экспоненциально растут с увеличением температуры. Влияние кванта может состоять в увеличении локальной температуры в данном месте ДНК вследствие превращения энергии кванта в энергию колебаний атомов.

Так или иначе, моделирование мутаций «петлями» представляется многообещающим. Такая модель позволяет объяснить результаты опытов Корнберга по синтезу ДНК in vitro ([11]). Установлено, что синтез ДНК практически идет лишь при наличии всех 4 типов активированных нуклеотидов и нативной ДНК. Действительно, при отсутствии уже одного из нуклеотидов должно возникнуть очень большое число петель, что может препятствовать редупликации ДНК. Возможно, что изучавшееся Корбергом включение меченого фосфора в НТФ ([12]) связано с обратимым образованием петель.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
19 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Вилли, Биология, ИЛ, ч. 6, 1959. [2] J. R. Fresco, B. M. Alberts, Proc. Nat. Acad. Sci., **46**, 311 (1960). [3] М. В. Волькенштейн, ДАН, **130**, 889 (1960). [4] М. В. Волькенштейн, Ал. М. Ельяшевич, ДАН, **131**, 538 (1960). [5] М. В. Волькенштейн, Ал. М. Ельяшевич, ДАН, **132**, 565 (1960). [6] J. G. Kirkwood, Disc. Farad. Soc., № 20, 78 (1955). [7] Дж. Ниль, У. Шэлл, Наследственность человека, ИЛ, 1958, стр. 173. [8] N. Sueoka, Some genetic and evolutionary considerations on the base composition of deoxyribonucleic acids, Preprint, 1960. [9] А. Г. Пасынский, Биофизика, **5**, 16 (1960). [10] М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959, 32. [11] A. Kornberg, Rev. Mod. Phys., **31**, 200 (1959). [12] M. J. Bessman, J. R. Lehman, E. S. Simms, A. Kornberg, J. Biol. Chem., **233**, № 1, 171 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОФИЗИКА

Э. Я. ГРАЕВСКИЙ и М. М. КОНСТАНТИНОВА

О МЕХАНИЗМЕ ПРОТИВОЛУЧЕВОГО ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ДИТИОЛОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 22 VIII 1960)

Многие из числа разнообразных эффективных в защитном отношении агентов ослабляют действие радиации, создавая аноксию в тканях во время облучения ([1,2]); однако наиболее сильные протекторы — монотиолы и производные тиомочевины — защищают биологические объекты, не влияя на напряжение кислорода в тканях ([3]). Что касается дитиолов, то имеющиеся данные в силу своей малочисленности и противоречивости не только не дают возможности судить о механизме их противолучевого действия, но даже не позволяют считать последнее доказанным. Защитное действие одного из них (БАЛ) обнаружено на микроорганизмах ([4]), тогда как на млекопитающих положительный противолучевой эффект был показан для этого вещества лишь в случае воздействия полония ([5]) и радиоактивного фосфора ([6]), вводимых в организм. Защитное влияние БАЛ от излучения инкорпорированных радиоактивных веществ предположительно связывается с ускорением выведения и перераспределением радиоизотопов.

Недавно обнаружено, что защитной эффективностью в течение весьма продолжительного времени обладает унитиол ([7,8]). Вместе с тем в имеющейся литературе отсутствуют какие-либо данные, которые объясняли бы механизм его противолучевого действия.

Настоящая работа посвящена исследованию защитного действия димеркаптосоединений: унитиола и димеркаптопропионовой кислоты (ДМПК). Учитывая господствующее представление, связывающее защитное влияние профилактически применяемых противолучевых протекторов с созданием гипоксии в клетках и тканях организма, мы провели сопоставление защитной эффективности указанных дитиолов с их влиянием на напряжение кислорода в тканях.

Работа выполнена на белых мышах обоего пола в возрасте 8 –12 недель, весом 18—20 г. Животные подвергались однократному общему воздействию γ-лучей Co^{60} при расстоянии 21 см и мощности дозы 357 г/мин в абсолютно смертельной дозе 900 г. Исследованные вещества вводились подкожно в 0,5 мл дистиллированной воды в следующем количестве: унитиол 20; 14 и 9 мг, а ДМПК 1,0 и 0,75 мг на животное. Унитиол инъецировался за 10; 15; 20; 30; 40; 45; 50; 60; 90; 120 и 180 мин., а ДМПК за 15; 30; 60; 90; 120 и 180 мин. до облучения животных. Кратковременность облучения (900 г давалось за 2 мин. 28 сек.) позволила провести детальный анализ изменений радиочувствительности животных во времени после введения дитиолов. Критерием служили выживаемость и продолжительность жизни погибавших животных при наблюдении в течение 30 дней.

Параллельно изучалось влияние унитиола и ДМПК в указанных концентрациях на напряжение кислорода в печени и селезенке мышей in vivo на протяжении 3 час. после введения. Измерение содержания кислорода осуществлялось полярографическим методом при помощи платинового элек-

трода «открытого типа». Применявшаяся в наших опытах методика измерения кислорода была описана ранее ([2]). Изменение напряжения кислорода в разные сроки после введения веществ выражалось в процентах от исходной величины и сопоставлялось с защитной эффективностью этих веществ в соответствующие сроки. Такое сопоставление позволяло судить о связи защитного влияния веществ с уровнем кислорода в тканях.

Дополнительным критерием, использованным для временного сопоставления радиочувствительности животных с изменением напряжения у них кислорода, служила кривая, отражающая процент животных, у кото-

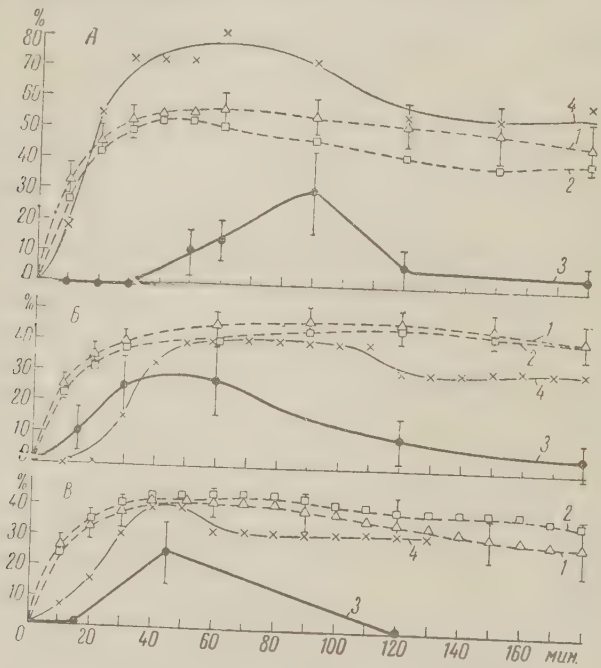


Рис. 1. Сопоставление защитного влияния унитиола с влиянием его на уровень кислорода в тканях. *А* — доза 20 мг на мышь, *Б* — 14 мг на мышь; *В* — 9 мг на мышь. *1* — уменьшение напряжения кислорода в селезенке, *2* — в печени, *3* — выживаемость, *4* — процент животных со снижением напряжения кислорода в селезенке более чем на 50%

рых напряжение кислорода снижено в радиочувствительной ткани (селезенке) более чем на 50%. Как установлено нами в экспериментах с охлаждением животных, только снижение кислорода более чем на 50% дает защиту против излучения.

Опыты, проведенные с унитиолом, показали, что наибольшая из использованных нами концентраций унитиола (20 мг на мышь) давала относительно небольшой защитный эффект (выживало не более 30% животных при 100% гибели в контроле), который обнаруживался лишь через 1,5 часа после введения вещества (рис. 1 *А*). В то же время эта доза унитиола вызывала существенное (в среднем до 55%) падение кислорода и в печени, и в селезенке; при этом был весьма значителен процент животных, у которых напряжение кислорода было снижено более чем на 50% от нормы с максимумом в период от 20 до 120 мин. после введения. Некоторая токсичность препарата в дозе 20 мг для необлученных животных (смертность 10—15%), относительно слабая защита при существенном снижении содержания кислорода в ткани и несоответствие максимума защитного действия и напряжения кислорода привели к предположению о повышении токсичности данной дозы унитиола для облученных животных.

Действительно, уменьшение количества вводимого унитиола до 14 и особенно до 9 мг существенно сблизило по времени и эффективности кривую выживаемости с кривой, отображающей динамику кислорода в тканях (рис. 1*Б* и *В*).

Аналогичные результаты были получены в опытах с применением в качестве защитного агента ДМПК (рис. 2 *А*). Защитная эффективность этого препарата в дозе 1,0 мг на животное была невелика (максимальная выживаемость составляла 22% при полной гибели в контроле) и очень кратковременна; уже через 30 мин. после введения защитное действие препарата

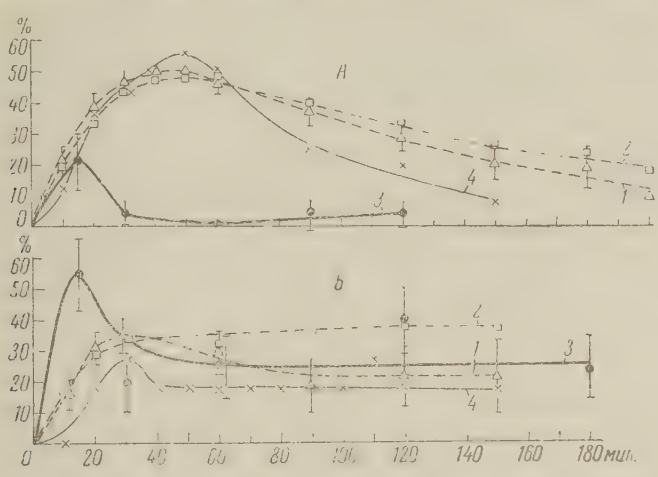


Рис. 2. Сопоставление защитного влияния димеркаптопропионовой кислоты с влиянием ее на уровень кислорода в тканях. *А* — доза 1,0 мг на мышь; *Б* — 0,75 мг на мышь. Остальные обозначения те же, что на рис. 1

отсутствовало. Вместе с тем взятое количество ДМПК вызывало значительное и стойкое падение напряжения кислорода в селезенке и печени с максимумом, приходящимся на период от 20 до 70 мин. после введения. И в этом случае указанное несоответствие привело к предположению о повышенной токсичности данной дозы препарата для облученных мышей. Введение ДМПК необлученным животным вызывало у них смертность 15—20%.

Сниженная до 0,75 мг на мышь доза ДМПК, вызывая меньшее падение напряжения кислорода в тканях, существенно повысила выживаемость животных после облучения и дала удовлетворительное совпадение выживаемости с «кислородной» кривой и кривой, отражающей процент животных с напряжением кислорода в селезенке, сниженным более чем на 50%.

Представленные материалы показывают, что оба испытанные нами димеркаптосоединения обладают отчетливой защитной эффективностью, которая обнаруживается в течение значительного срока после их введения.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что снижение в определенных пределах дозы дитиолов, вводимой животным перед облучением, приводит к некоторому усилению защитной эффективности препарата, что говорит, по-видимому, о повышенной токсичности для облученных животных максимальных доз, переносимых необлученными мышами.

Испытанные димеркаптосоединения приводят к существенному и весьма длительному снижению напряжения кислорода в тканях, которое при применении унитиола в дозах 14 и 9 мг и ДМПК 0,75 мг развивается приблизительно в сроки, соответствующие наиболее выраженному защитному действию.

Таким образом, можно полагать, что противолучевая защитная эффективность дитиолов, в отличие от исследованных наиболее действенных

серусодержащих соединений (β-меркаптоэтиламин или 2-аминоэтилизотиуроний-Br·HBr и т. д.), вероятно, обусловлена гипоксией, создаваемой ими в радиочувствительных органах. Механизм возникновения гипоксии при введении унитиола и ДМПК пока не выяснен.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
18 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Van der Meer, D. W. Van Bekkum, Intern. J. Radiat. Biol. and Related Stud. in Phys. Chem. and Med., 1, 5 (1959). [2] М. М. Константинова, Э. Я. Граевский, ДАН, **132**, № 6 (1960). [3] Э. Я. Граевский, М. М. Константинова, ДАН, **133**, № 4 (1960). [4] W. T. Burnett jr. G. E. Stapleton et al., Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 77, 636 (1951). [5] J. B. Hursch, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 79, 210 (1952). [6] E. Odeblad, Acta Radiol., **40**, 493 (1953). [7] С. Я. Арбузов, В. П. Короткова, Тез. докл. по проблеме тиоловые соединения в медицине, Киев, 1957, стр. 3—4. [8] С. Я. Арбузов, В кн. Восстановительные и компенсаторные процессы при лучевой болезни, М., 1959.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОФИЗИКА

Е. К. ПУЦЕЙКО и академик А. Н. ТЕРЕНИН

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХЛОРОФИЛЛА И ПИГМЕНТОВ ЗЕЛЕНОГО ЛИСТА

В 1951 г. В. Б. Евстигнеев и А. Н. Теренин ([1]) показали возникновение фотопотенциала при освещении компактного слоя хлорофилла (a + b) на платиновом электроде, погруженном в раствор электролита, и установили, что его величина и знак определяются окислительно-восстановительными свойствами раствора. Нарастание и спадение фотопотенциала происходило за $5 \cdot 10^{-4}$ сек. ([2]), что указывает на то, что фотопроцесс обязан подвижности электронов, а не ионов.

В 1956—1958 гг. ([3-5]) нами методом конденсаторной фото-э. д. с. было обнаружено возникновение фотопотенциала в компактном сухом слое и микрокристаллах хлорофилла (a + b) и (a), измерено спектральное распределение фото-э. д. с. и установлено, что носителями фототока в агрегированном хлорофилле и его аналогах являются положительные заряды, т. е. электронные дефекты. Было показано, что кристаллическая форма хлорофиллов (a + b) и (a) и метилхлорофиллидов (a + b) и (a) более фотоэлектрически чувствительна, чем аморфная, и что спектры фото-э. д. с. воспроизводят спектры поглощения пигмента в агрегированном состоянии. Время релаксации фото-э. д. с. в методе конденсатора не превышает 10^{-2}—10^{-4} сек. Фотопроводимость в агрегированных слоях хлорофилла и метилхлорофиллида (a), осажденных из раствора на зазор между платиновыми электродами, исследовалась Нельсоном ([6]). В его опытах длительность нарастания и спадения фототока для хлорофилла составляла 10—15 мин.

Недавно Арнольд и Маклей ([7]) с помощью чувствительного вибрирующего электрометра обнаружили заряжение слоев хлорофилла под освещением, Розенберг ([8]) показал, что слои каротина как в стеклообразном, так и в кристаллическом состоянии обнаруживают фотопроводимость.

Настоящая работа посвящена исследованию внутреннего фотоэффекта хлорофилла в кристаллическом состоянии, а также хлорофилла вместе с основными каротиноидами листа и липопротеидной фракцией зеленого листа.

Измерение величины и спектрального распределения фотоэффекта производилось конденсаторным методом, регистрирующим диффузионную фото-э. д. с. под влиянием модулированного освещения ([3,9]). Переменная фото-э. д. с., возникающая на обкладках конденсатора, подавалась на вход усилителя переменного напряжения с коэффициентом усиления $1 \div 5 \cdot 10^5$. Чувствительность установки по напряжению составляла около 0,1 μв. Синхронный детектор, включенный на входе усилителя, позволял определять знаки носителей фототока в изучаемых объектах ([3,4]).

Параллельно с измерениями в конденсаторе производились также измерения обычным методом фотопроводимости при постоянном освещении, которые производились усилителем постоянного тока. Чувствительность установки по току составляла 10^{-15} а при утечке в $5 \cdot 10^{10}$ ом и чувствительности гальванометра $5 \cdot 10^{-9}$ а. К электродам фотосопротивления прикладывалось напряжение в 100—200 в.

В методе фотопроводимости исследуемые слои пигментов (толщиною около 0,1 μ) наносились осаждением концентрированных растворов пигмента в ацетоне или хлороформе на кварцевые пластинки, несущие на своей поверхности напыленные платиновые электроды в виде двух гребенок из 5 электродов каждая с промежутками в 0,1 мм, размещавшиеся на площадке длиною около 10 мм и шириною 2 мм.

Спектральное распределение фото э. д. с. и фотопроводимости определялось на стеклянном или кварцевом однопризменном монохроматоре в интервале длин волн от 0,3 до 1,5 μ при ширине спектрального участка 1—5 мμ. Мощность монохроматического освещения от лампы накаливания (100 вт) за выходной щелью монохроматора измерялась термоэлементом, градуированным в абсолютных единицах, и изменялась по спектру от 10^{-7} до 10^{-4} вт.·см$^{-2}$.

Приведенные ниже спектральные кривые отнесены к одинаковой падающей монохроматической энергии.

Спектры фото-э. д. с. и знак носителя фототока метилхлорофиллида и хлорофилла

Объектами исследования служили хлорофиллы (a), (a + b) и метилхлорофиллиды (a) и (a + b), выделенные в Ботаническом институте АН СССР. Кристаллические слои получались многократной рекристаллизацией пигментов из их растворов в ацетоне, петролейном эфире и смесей этих растворителей с добавками воды. Испытывались также слои хлорофилла (a + b), которые получались путем его осаждения из спирто-водной суспензии при добавлении хлористого марганца. После неоднократного промывания водой и центрифугирования влажная суспензия осаждалась на подложки и высушивалась в вакууме. Опыты показали, что такие слои или порошки метилхлорофиллида и хлорофилла уже на воздухе обнаруживают в области главного максимума пигмента фото-э. д. с. порядка 1 мв/мвт.

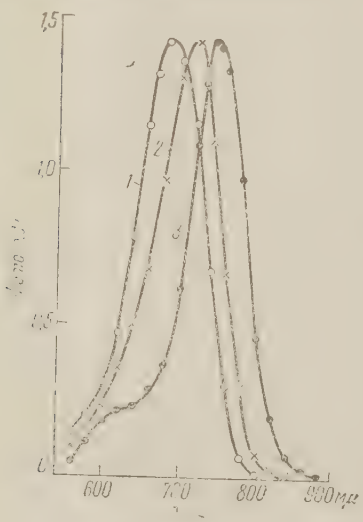


Рис. 1. Спектральное распределение фото-э. д. с. слоя кристаллического метилхлорофиллида (a + b) на слюде: *1* — в вакууме, *2* — после первой активации парами воды в течение 30 мин. (ординаты уменьшены в 2 раза), *3* — после повторного нагревания в парах воды в течение 30 мин. (ординаты уменьшены в 3,5 раза)

На рис. 1 приведен спектр фото-э. д. с. для слоя кристаллического метилхлорофиллида (a + b) в вакууме и после проведения активации слоя. Эта активация состояла в нагревании в течение 30 мин. до +50° слоя в парах воды упругостью 16 мм рт. ст. в вакуумных условиях. Такая активация метилхлорофиллида (a + b) не только повышает его фото-э. д. с., но и сдвигает его красный максимум в длинноволновую область спектра.

На рис. 1 показано также дальнейшее смещение спектрального максимума фото-э. д. с. до 740 мμ для того же слоя пигмента после повторной активации парами воды. Для большей наглядности все эти максимумы приведены к одинаковой высоте. Аналогичное смещение красного максимума наблюдалось ранее Якобсом, Рабиновичем и Холтом ([10], [11]) в спектрах поглощения пленок и суспензий этилхлорофиллида в ацетоновых растворах с водой и было связано с ростом микрокристаллов пигмента.

Очевидно и в наших опытах под влиянием паров воды в слоях метилхлорофиллида образуется кристаллическая форма пигмента с микрокристаллами возрастающих размеров.

Слои метилхлорофиллида (a + b) после удаления паров воды вымораживанием и откачкой при 20° сохраняют чувствительность в вакууме (10^{-5} мм) в течение многих месяцев.

На рис. 2 приведены спектры фото-э. д. с. для слоев хлорофилла (a + + b) и (a), осажденных из концентрированного раствора пигмента в петролейном эфире на поверхность слюды при 0°. Хлорофилл (a) обнаруживает более узкий максимум фото-э. д. с. у 730 мμ, чем смесь хлорофиллов (a + b). Аналогично метилхлорофиллиду активация слоев хлорофилла парами воды приводит к сдвигу максимума фото-э. д. с. и фотопроводимости пигментов в сторону длинных волн. Для кристаллических слоев метилхлорофиллида (a + b), хлорофиллов (a + b) и (a) на воздухе и в вакууме носителями фототока оказываются положительные заряды.

Спектры фотопроводимости и фото-э. д. с. пигментов зеленого листа

Объектами исследования служили пигменты зеленых листьев крапивы (Urtica dioica) и жасмина (Philadelphus), выделяемые из ацетоновой вытяжки. Такая вытяжка содержит кроме хлорофиллов a и b все основные каротиноиды листа (β-каротин, лютеин, виолаксантин и неоксантин) и липопротеидную фракцию разрушенных хлоропластов. Хотя в процессе экстракции липопротеидный комплекс разрушается, можно предположить, что хлорофилл остается связанным с каротиноидами, а его фитольная цепочка — с липоидами. Из концентрированного раствора в петролейном эфире экстракт пигментов листа с липоидами осаждался на слюдяные пластинки конденсатора или платиновые электроды ячейки фотосопротивления. Удаление растворителя сушкой производилось на воздухе или в вакууме при 20°. Опыты показали, что полученные слои обнаруживают уже на воздухе заметную фотопроводимость и фото-э. д. с. Так как эти слои на воздухе подвержены фотохимической реакции окисления, то перед измерением фототоков образцы выдерживались некоторое время в темноте и только затем подвергались кратковременному монохроматическому освещению. Слои, нанесенные на платиновые электроды описанной выше ячейки фотосопротивления, дают фототоки порядка $10^{-11} - 10^{-13}$ а при приложении к электродам 100 в.

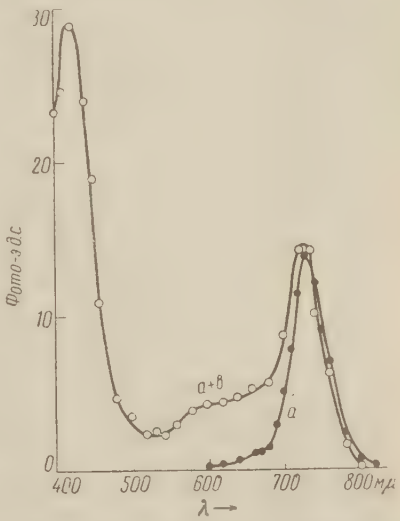


Рис. 2. Спектральное распределение фото-э. д. с. в микрокристаллах хлорофилла (a + b) и хлорофилла (a) в вакууме

В отличие от слоев одного хлорофилла (a + b), для которых время релаксации фотопроводимости составляет несколько минут, слои хлорофилла вместе с каротиноидами и липопротеидной фракцией обнаруживают малую инерционность фототока. Длительность нарастания фототока у этих объектов была короче секунды. При выключении освещения фототок резко понижался и через 5—10 сек. почти достигал нуля. При низких уровнях освещения (10—50 лк) стационарный фототок пропорционален освещенности. На рис. 3 приведены спектры фотопроводимости для двух слоев экстрактов пигментов листа с липоидами из двух растений. На рис. 4 для одного из этих слоев приведены спектры фото-э. д. с. на воздухе и в вакууме. Обращает на себя внимание, что спектральные максимумы в основной полосе фото-э. д. с. и фотопроводимости расположены у 710—720 мμ, что указывает на присутствие в вытяжке пигментов листа хлорофилла в кристаллической форме.

Заслуживает внимания также тот факт, что в этих спектрах максимум 420 мμ в 3—5 раз выше максимума 720 мμ. Подобного соотношения высот максимумов фото-э. д. с. (или фотопроводимости) в случае выделенного хлорофилла не наблюдается. Очевидно это отличие вызвано присутствием в экстракте листа β-каротина, фотоэлектрическая чувствительность которого лежит в сине-фиолетовой области спектра.

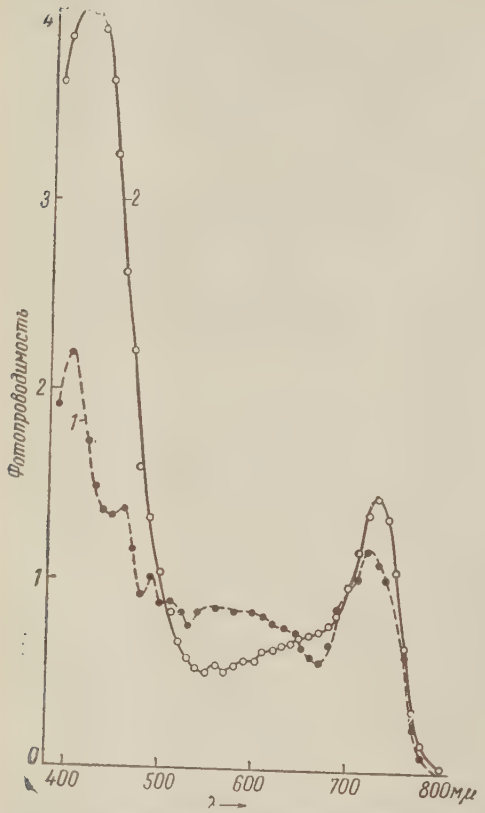


Рис. 3. Спектральное распределение фотопроводимости в экстрактах пигментов листа с липопротеидной фракцией хлоропластов. *1* — из листьев крапивы на воздухе, *2* — из листьев жасмина на воздухе

Рис. 4. Спектральное распределение фото-э. д. с. в слое экстракта пигментов листа (жасмина) с липопротеидной фракцией хлоропластов. *1*— на воздухе, *2* — в вакууме

Определение знака носителей фототока показало, что, как и в случае одного хлорофилла, в слоях из экстрагированных пигментов листа с липоидами в области обоих максимумов фото-э. д. с. 720 и 420 мμ носители фототока заряжены положительно.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Д. И. Сапожникову и И. А. Поповой за изготовление препаратов хлорофилла и за ценные советы.

Поступило
28 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Б. Евстигнеев, А. Н. Теренин, ДАН, **81**, 2923 (1951). [2] В. Б. Евстигнеев, Докт. диссертация, Инст. биохимии АН СССР, 1956. [3] A. N. Terenin, E. K. Putseiko, I. A. Akimov J. chim. phys., **54**, 716 (1957); Disc. Farad. Soc., № 27, 83 (1959). [4] A. N. Terenin, E. K. Putseiko, J. chim. phys., **55**, 681 (1958). [5] Е. К. Пуцейко, ДАН, **124**, 796 (1959). [6] R. Nelson, J. Chem. Phys., **27**, 864 (1957). [7] W. Arnold, H. Macley, Brookhaven Sympos. in Biol., № 11, 1 (1958). [8] B. Rosenberg, J. Opt. Soc. Am., **48**, 581 (1958); J. Chem. Phys., **31**, 238 (1959). [9] Е. К. Пуцейко, ДАН, **67**, 1009 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 34 (1952). [10] E. Jacobs, A. Holt, E. Rabinowitch, J. Chem. Phys., **22**, 142 (1954). [11] E. Jacobs, A. Holt et al., Arch. Biochem. and Biophys., **72**, 495 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОХИМИЯ

А. А. КРАСНОВСКИЙ, М. И. БЫСТРОВА и А. Д. СОРОКИНА

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПИГМЕНТНЫХ ФОРМ В ГОМОГЕНАТАХ ЭТИОЛИРОВАННЫХ И ОСВЕЩЕННЫХ ЛИСТЬЕВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 VIII 1960)

В работах нашей лаборатории с помощью спектральных и фотохимических методов были обнаружены в листьях растений различные формы хлорофилла, отличающиеся по спектрам поглощения и флуоресценции и скорости деструктивного фотоокисления ([1-3]). Путем длительного центрифугирования при 25 000 *g* гомогенатов из листьев сахарной свеклы и других растений удалось частично фракционировать формы хлорофилла, различающиеся максимумами поглощения и связанные, по-видимому, с различными клеточными структурами ([4]).

В этиолированных листьях растений содержатся формы протохлорофилла, различающиеся по своей фотохимической активности: активная форма с максимумом флуоресценции при 655 мμ и малоактивная с максимумом при 635 мμ ([5]). Им соответствуют формы с максимумами поглощения при 650 и 630 мμ ([6]).

Эти формы протохлорофилла мы наблюдали также в гомогенатах этиолированных листьев, приготовленных в темноте; такие гомогенаты сохраняют способность к образованию хлорофилла при освещении ([7]).

Смит ([8]) сделал попытку выделить индивидуальное протохлорофилл-белковое соединение — «протохлорофилл-голохром» из гомогенатов этиолированных листьев путем ступенчатого осаждения сульфатом аммония и дробного центрифугирования. Полученный в его работе «голохром» имел молекулярный вес порядка 10^6 (являясь сильно агрегированным белком), обладал максимумом поглощения около 640 мμ и содержал, по-видимому, как активную, так и неактивную формы протохлорофилла.

С целью изучения природы разных форм протохлорофилла и первично образованного хлорофилла в этиолированных и освещенных листьях мы сделали попытку их фракционирования путем скоростного центрифугирования. Для суждения о химических различиях пигментных форм изучалась кинетика их превращения при освещении параллельно с хроматографированием на бумаге пигментных экстрактов.

Фракционирование. Этиолированные листья (0,5 г) 10—12-дневных растений фасоли сорта Северная Звезда тщательно растирали в ступке с 20 мл охлажденного до 0° фосфатного буфера (pH 8,5), отжимали через полотно и центрифугировали 3000 *g* 5 мин. Надосадочную жидкость центрифугировали нужное время (от 5 до 60 мин.) при 25 000 *g* на центрифуге MSE с охлаждением (около 0°), после чего надосадочный слой разбавляли глицерином в отношении 2 : 3 и замораживали погружением в жидкий азот с целью фиксации.

Все описанные операции производились в полной темноте, что требовало особой техники опытов. Спектры флуоресценции замороженных буферно-глицериновых растворов фотографировали на установке, описанной ранее ([5]), при температуре ниже —100° с тем, чтобы избежать превращения пигментов при действии возбуждающего света.

Измерение кинетики осаждения разных форм протохлорофилла проводилось в опытах с разной продолжительностью центрифугирования с фотоэлектрической регистрацией флуоресценции.

Опыты показали, что форма протохлорофилла с флуоресценцией при 655 мμ оседает скорее, будучи связанной с более крупными клеточными структурами, чем форма, флуоресцирующая при 635 мμ (рис. 1).

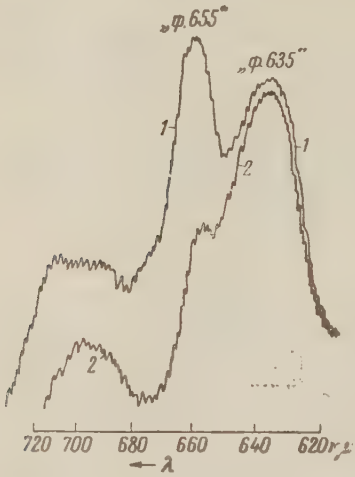


Рис. 1. Микрофотограммы спектров флуоресценции гомогената этиолированных листьев до (*1*) и после (*2*) часового центрифугирования, pH 8,5

Взмучивание осадка в отцентрифугированном гомогенате приводило к воспроизведению исходного соотношения форм, что являлось контролем на возможность превращения активной формы в процессе подготовки препарата и центрифугирования.

Кинетика изменения максимумов флуоресценции в надосадочной жидкости в процессе центрифугирования (см. рис. 2) дает представление о большей скорости оседания активной формы протохлорофилла («форма 655») по сравнению с малоактивной формой («форма 635»).

Скорость оседания сильно зависит от pH буферного раствора, увеличиваясь при приближении к изоэлектрической точке белка. Так, при pH 4,5 обе пигментные фракции осаждаются почти полностью уже за 20 мин. центрифугирования.

Было найдено, что при скоростном центрифугировании освещенных гомогенатов, содержащих различные формы первичнообразованного хлорофилла (с максимумами флуоресценции при 688; 684 и 680 мμ), эти формы оседают скорее, чем оставшаяся непревращенной малоактивная форма протохлорофилла (рис. 3). Собственно, этого и следовало ожидать, так как из активной формы протохлорофилла («форма 655»), связанной с быстро оседающими фракциями, образуется первичный хлорофилл.

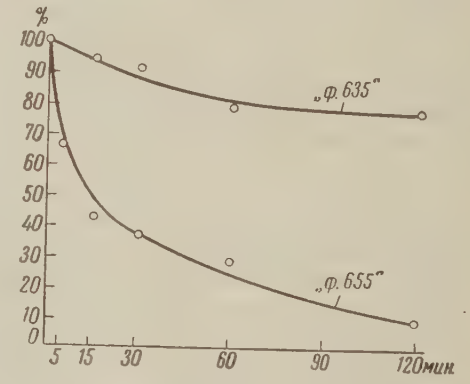


Рис. 2. Кинетика оседания «формы 655» и «формы 635» в гомогенате этиолированных листьев при скоростном центрифугировании (25 000 *g*)

Оставался неясным вопрос, чем определяются различия в формах протохлорофилла и первичного хлорофилла — разной химической природой (например, фитольные и бесфитольные формы) или способом связи с липопротеином.

Чтобы судить об этом, мы провели последовательные измерения спектров флуоресценции этиолированных листьев по мере их освещения, проводя параллельно этому хроматографирование на бумаге пигментов, выделяемых из листьев на разных стадиях освещения.

В общей схеме опыта интервалы освещения этиолированных листьев были 5 и 15 сек.; 5, 15 и 30 мин.; 1, 2 и 4 часа (лампы дневного света, интенсивность около 1500 лк).

0,2 г листьев использовали для приготовления гомогената и фотографирования спектра флуоресценции. Навеску в 0,4 г тех же листьев растирали с ацетоном для полного извлечения пигментов; пигменты переводили в серный эфир добавлением насыщенного водного раствора NaCl. После

концентрации путем выпаривания эфирный раствор наносили узкой полоской на бумагу (ленинградская быстрая) и хроматографировали в двух вариантах растворителей — смеси Годнева и Акулович ([9],[10]) (бензин с температурой кипения 80—115° 85 частей; петролейный эфир 25; ацетон 35 и изопропанол 4 части) или Лефлера ([11]) (петролейный эфир 30, серный эфир 30 и этиловый спирт 0,5 части). Красную флуоресценцию полос наблюдали при возбуждении линиями ртутного спектра при 365 мμ. О количестве пигмента и кинетике его превращений судили по интенсивности флуоресценции (измеренной фотоэлектрически) ацетоновых элюатов хроматографических зон, выделяемых из листьев на разных стадиях освещения. При фиксировании этиолированных листьев кратковременным нагреванием в кипящей воде или охлаждением в жидком азоте были получены сходные результаты.

В экстрактах этиолированных листьев наблюдались две ярко флуоресцирующие хроматографические зоны: нижняя, располагающаяся непосредственно над линией нанесения, и верхняя, более компактная, вблизи фронта растворителя. Спектрально обе зоны идентичны. На рис. 4 представлены спектры флуоресценции ацетоновых элюатов указанных зон.

При обработке хроматограмм 0,02 *N* КОН нижняя зона (принадлежащая, по-видимому, протохлорофиллиду — бесфитольной форме со свободным карбоксилом ([12-15])) вымывалась — флуоресценция этой зоны исчезала, тогда как флуоресценция верхней зоны оставалась неизменной. Также вымывается щелочью образующаяся впоследствии зона хлорофиллида.

В спектре флуоресценции этиолированных листьев максимум 655 мμ, принадлежащий активной форме пигмента, является основным; количество протохлорофиллида в неосвещенных этиолированных листьях в несколько раз превышает количество протохлорофилла. После 5 сек. освещения максимум 655 мμ в спектре заметно уменьшается, количество протохлорофилла остается без изменения, количество протохлорофиллида также несколько уменьшается. За это время освещения в листьях хроматографически обнаруживается хлорофиллид, располагающийся выше зоны протохлорофиллида. Это соответствует появлению в спектре флуоресценции листьев максимума при 690 мμ.

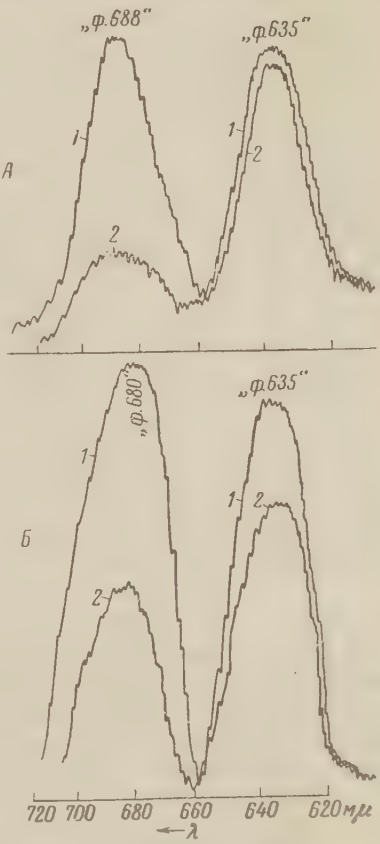


Рис. 3. Микрофотограммы спектров флуоресценции освещенных гомогенатов листьев. *А* — гомогенат, содержащий первичный хлорофилл с максимумом флуоресценции 688 мμ (после 3 сек. освещения); *Б* — гомогенат, содержащий первичный хлорофилл с максимумом 680 мμ (после 1 мин. освещения); *1* — до и *2* — после центрифугирования при 25 000 *g*

После 15 сек. освещения зона протохлорофиллида уменьшается приблизительно вдвое, количество хлорофиллида увеличивается, содержание протохлорофилла остается без видимых изменений. В то же время в спектре флуоресценции листьев максимум 655 мμ за 15 сек. освещения целиком исчезает, а максимум при 690 мμ возрастает.

В течение 5 мин. освещения происходит дальнейшее понижение содержания протохлорофиллида и соответственно этому значительное возрастание количества хлорофиллида. В спектре флуоресценции листьев за это

время освещения обнаруживается интенсивный максимумом при 690 мμ.

Более длительное освещение приводит к дальнейшему уменьшению и почти полному исчезновению на хроматограммах полос, принадлежащих протохлорофиллиду, протохлорофиллу, хлорофиллиду, и к увеличению количества хлорофилла, что соответствует сдвигу максимума флуоресценции в коротковолновую сторону — до 684 мμ (после 1 часа освещения листьев) и 682—680 мμ (после 4 час. освещения листьев).

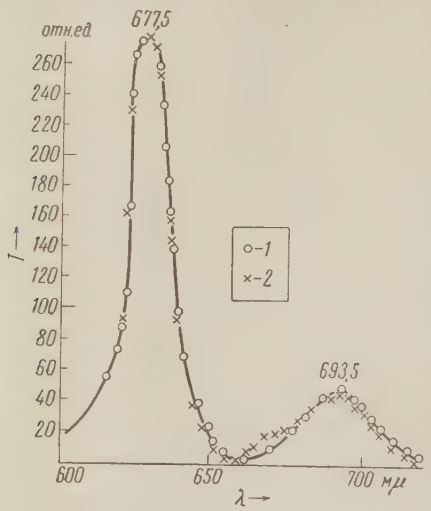


Рис. 4. Спектры флуоресценции ацетоновых растворов протохлорофиллида (*1*) и протохлорофилла (*2*), хроматографически выделенных из этиолированных листьев

Эти результаты соответствуют данным Вольфа и Прейс ([12]), Годнева, Шлыка с сотр. ([13], [14]), Виргина ([15]) о том, что быстропревращающаяся форма протохлорофилла и первично образованный хлорофилл являются бесфитольными соединениями.

В дальнейшем требуются уточненные количественные измерения кинетики флуоресценции листьев и зон на хроматограммах в процессе зеленения.

Результаты исследования можно резюмировать следующим образом. Активная форма протохлорофилла («форма 655») и свежеобразованного хлорофилла («форма 690») в гомогенатах этиолированных и освещенных листьев связаны с более тяжелыми клеточными структурами, чем малоактивная форма протохлорофилла («форма 635»). Полученные данные свидетельствуют в пользу предположения, что «активная форма» с максимумом флуоресценции 655 мμ принадлежит белково-липоидному соединению протохлорофиллида, тогда как малоактивная форма с максимумом при 635 мμ, вероятно, представляет собой смесь протохлорофилла и протохлорофиллида. Первичная форма хлорофилла с максимумом при 690 мμ, по-видимому, принадлежит неэтерифицированному продукту, тогда как «форма 680» является «обычным» хлорофиллом.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, ДАН, **85**, 177 (1952); **91**, 343 (1953). [2] А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, ДАН, **104**, 440 (1955). [3] Л. М. Кособуцкая, А. А. Красновский, Биохимия, **19**, 37 (1954). [4] А. А. Красновский, Л. М. Воробьева, Е. В. Пакшина, Физиол. раст., **4**, 124 (1957). [5] Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, **117**, 106 (1957). [6] K. Shibata, J. Biochem., **44**, 147 (1957). [7] А. А. Красновский, М. И. Быстрова, Биохимия, **25**, 168 (1960). [8] J. H. C. Smith, Carn. Inst. Wash. Y. B., **57**, 287 (1957—1958). [9] Т. Н. Годнев, Н. К. Акулович, Спектральные особенности протохлорофилла различных растений, Сборн. физиол. и биохим. раст., 1958. [10] Н. К. Акулович, Докл. АН БССР, **3**, № 4 (1959). [11] J. E. Loeffler, Carn. Inst. Wash. Y. B., **54**, 159 (1954—1955). [12] J. B. Wolff, L. Price, Arch. Biochem. and Biophys., **72**, 293 (1957). [13] Т. Н. Годнев, А. А. Шлык, Я. П. Ляхнович, Физиол. раст., **4**, в. 5, 393 (1957). [14] Т. Н. Годнев, Н. К. Акулович, Э. Ф. Шабельская, Бюлл. Инст. биол. АН БССР за 1957 г., в. 3, 89 (1958). [15] H. I. Virgin, Physiol. Plant, **13**, 155 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОХИМИЯ

Е. И. КУЗНЕЦ, В. С. ШАШКОВ, Л. С. ТЕР-ВАРТАНЯН, М. Н. ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ, Н. Н. СУВОРОВ, Т. П. СЫЧЕВА и М. Н. ЩУКИНА

О РАЗЛИЧИИ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ МОНОАМИНОКСИДАЗЫ IN VITRO И IN VIVO

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 22 VIII 1960)

В последние годы большое внимание уделяется веществам, влияющим на обмен биогенных аминов в организме человека и животных [3,4,6,10,17,21]. Среди таких веществ особое значение приобрели алкалоиды раувольфии и ингибиторы ферментных систем, ответственных за метаболизм различных аминов, обладающих высокой биологической активностью.

В настоящее время установлено, что алкалоиды раувольфии с седативным действием снижают уровень аминов главным образом в головном мозге, с чем в известной мере связывается механизм их транквилизирующего действия [7,13,24,25].

В противоположность им ингибиторы аминоксидаз повышают уровень биогенных аминов в организме вследствие торможения их окислительного дезаминирования [11,14,16,19,20,22].

Поскольку метаболизм многих аминов непосредственно связан с моноаминоксидазой (МО), значительный интерес представляют ингибиторы этого энзима.

Активность МО in vitro тормозится рядом органических и неорганических соединений, к числу которых относятся амины (фенамин, эфедрин, гармалин, гармин, амидины и гуанидины), производные гидразина (ипрониазид, фенилгидразин), краски (метиленовая синь), сульфгидрильные соединения и реагенты на сульфгидрильную группу (тиогликолевая кислота, йодацетат), ряд металлов в больших концентрациях и реагентов на металлы [1,5,6,15,21,23,26]. Однако до недавнего времени эффективными ингибиторами in vivo считались только некоторые из перечисленных веществ, в том числе ипрониазид.

Среди синтезированных в дальнейшем и фармакологически испытанных веществ подобного действия обнаружены препараты, превосходящие ипрониазид как по скорости наступления эффекта, так и по степени торможения МО [8,9,12,18].

Нами в опытах in vitro и in vivo изучено влияние на активность МО шести ингибиторов данного фермента.

Методика опытов. В качестве препарата МО были использованы лиофилизованные митохондрии печени белых крыс. Печень животных гомогенизировалась в стеклянном гомогенизаторе Поттера — Эльвегема на холоду с 9-кратным объемом раствора, содержащего на 100 мл 0,9% KCl, 12 мл 0,1 *М* фосфатного буфера (pH 7,4), 1 мл 3,82% раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 430 мг этилендиаминтетраацетата натрия (версена). Полученный гомогенат дважды центрифугировали, при 1000 *g* в течение 5 мин., для отделения крупных клеточных обломков. Митохондрии осаждались путем повторного центрифугирования при 10000 *g* в течение 10 мин. Осадок суспендировался в небольшом объеме дистиллированной воды и лиофилизовался из замороженного состояния.

Оценка ингибирующих свойств препаратов проводилась по степени атакуемости МО стандартного субстрата — триптамина хлоргидрата в

присутствии и без ингибитора. Ингибиторы и субстрат брались в эквимолекулярных количествах (6 μ*M*) на 10 мг препарата МО.

Об активности МО судили по количеству аммиака, освобождающегося в результате дезаминирования триптамина при его инкубировании с митохондриями, активированными трехкратным замораживанием и оттаиванием, в течение 1,5 час. в фосфатном буфере в атмосфере кислорода при температуре 37,5°. Аммиак определялся диффузным методом Конвея фотоколориметрически ([2]).

Эффективность ингибиторов in vivo определялась по их способности предупреждать развитие депрессии, птоза и диарреи у мышей, индуцируемых внутрибрюшинным введением резерпина (4 мг/кг).

Опыты поставлены на 180 белых мышах. Отдельным группам животных резерпин вводился через разные сроки после инъекции ингибиторов. Контрольным мышам вводился один резерпин.

Результаты экспериментов и обсуждение. Сравнительная активность ингибиторов МО in vitro представлена в табл. 1.

Как следует из табл. 1, наиболее эффективным из числа испытанных ингибиторов в отношении МО печени крыс оказался α-метилтриптамин, полностью препятствующий дезаминированию триптамина.

Таблица 1

Влияние ингибиторов на активность МО печени белых крыс

Название ингибитора	Угнетение активн. МО (в %)
Хлоргидрат α-метилтриптамина	100
Фосфат изопропилгидразида изоникотиновой кислоты (ипрониазид, марсилид)	60
Дихлоргидрат N-изогексилгидразида изоникотиновой кислоты	75
N-изобутилгидразид изоникотиновой кислоты	55
Хлоргидрат фенилизопропилгидразина	55
Дихлоргидрат 1-изоникотинил-2-(фенилизопропил)-гидразина	20

Высокая ингибирующая активность выявлена также у N-изогексилгидразида изоникотиновой кислоты. N-изобутилгидразид изоникотиновой кислоты, фенилизопропилгидразин и ипрониазид по степени угнетения МО печени не дали существенных различий. Наименее активным оказался 1-изоникотинил-2-(фенилизопропил)-гидразин.

Таким образом, степень торможения активности МО печени зависит от структурных особенностей ингибитора.

Данные опытов по влиянию указанных ингибиторов МО на эффекты резерпина показали, что у всех мышей, получавших резерпин, через 20—30 мин. развивалась депрессия, сопровождающаяся птозом, диарреей и прогрессивным снижением температуры на 10—12—15°. На 3 сутки из 10 животных этой группы выжило 2, с постепенной нормализацией состояния.

В том случае, когда резерпин вводился одновременно с α-метилтриптамином (12,5 мг/кг в пересчете на основание), развитие эффектов, свойственных депрессанту, не предупреждалось, но задерживалось на 3,5—4 часа. Введение α-метилтриптамина за 2 часа до резерпина задерживало проявление депрессии, птоза и диарреи на 2—2,5 часа. При больших интервалах между введением ингибитора и резерпина (4—24 часа) существенных отличий в реакции животных на резерпин не отмечалось.

Введение животным ипрониазида, N-изогексилгидразида изоникотиновой кислоты, N-изобутилгидразида изоникотиновой кислоты и 1-изоникотинил-2-(фенилизопропил)-гидразида по 100 мг/кг в расчете на соль за 1 час до резерпина и одновременно с ним было неэффективным. К 4 суткам из 24 мышей этой группы выжило 3.

Инъекция же указанных веществ за 16—18 час. до резерпина сопровождалась легким угнетением, наступающим через 1,5—2 часа после введения

резерпина и проходящим в течение первых суток. На 2 сутки все животные не отличались от интактных.

Заслуживает особого внимания фенилизопропилгидразид. Инъекция препарата в дозах 10—25 и 100 мг/кг за 18 час. до резерпина полностью предупреждала развитие депрессии, птоза, диарреи и гипотермии, индуцируемых резерпином. Из 30 животных опытной группы все выжили.

Представленные результаты позволяют заключить, что все испытанные вещества обладают выраженным тормозящим действием на МО in vivo, различаясь по скорости, степени и длительности эффекта.

Из испытанных веществ наиболее эффективным и длительно действующим ингибитором МО следует признать фенилизопропилгидразин. В отличие от него, α-метилтриптамин является сильным ингибитором кратковременного действия. Торможение МО этим веществом обратимо.

Отмеченные различия в степени торможения активности МО изученными веществами in vitro и in vivo, вероятно, обусловлены неодинаковым проникновением в органы животного и распределением ингибиторов по ним. Так, установлено ([12]), что ипрониазид и β-фенилизопропилгидразин (PIH; JB-516) in vivo при сравнительно одинаковом торможении МО печени резко отличаются по степени угнетения МО мозга.

Помимо экспериментов с резерпином, в опытах in vivo нами были изучены ингибирующие свойства ипрониазида и α-метилтриптамина на МО печени белых мышей.

Таблица 2

Влияние ингибиторов на активность МО печени белых мышей in vivo

Препарат МО	Активность препарата МО печени (в %)
От интактных животных	100
От животных, получивших α-метилтриптамин	0
От животных, получивших ипрониазид	0

Опыты поставлены на 90 животных, разделенных на группы по 30 мышей. Первой группе мышей внутрибрюшинно вводился ипрониазид (100 мг/кг в расчете на соль); второй — α-метилтриптамин (12,5 мг/кг в пересчете на основание); третья группа служила контролем. Первая группа животных для получения препаратов МО по описанной выше методике забивалась через 21 час, вторая — через 4 часа после введения ингибитора. Об активности полученных препаратов МО печени судили по степени дезаминирования ими хлоргидрата триптамина в сравнении с активностью препаратов от контрольных мышей (табл. 2).

Как видно из табл. 2, оба ингибитора полностью подавляют активность МО печени.

Поскольку в опытах на мышах из-за невозможности получения достаточного количества препарата МО из мозга и других органов не удалось изучить влияния ингибиторов на МО других органов, такие эксперименты с α-метилтриптамином были поставлены на кроликах (табл. 3).

Таблица 3

Влияние α-метилтриптамина на активность МО органов кролика*

Препарат МО	Угнетение активн. МО (в %)
Печени	50
Головного мозга	0
Селезенки	0

* 3 кролика контрольных и 6 опытных.

Результаты табл. 3 показывают, что через 4 часа после введения животным α-метилтриптамина в дозе 25 мг/кг (в расчете на основание) активность МО печени снижается на 50%. Активность же фермента в мозге и селезенке не изменяется.

Таким образом, полученные данные подтверждают избирательность распределения ингибиторов, зависящую как от вида животного, так и от особенностей химической структуры ингибитора.

Поступило
18 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Е. Браунштейн, Биохимия аминокислотного обмена, М., 1949. [2] В. З. Горкин, М. А. Романова, Биохимия, **24**, № 5, 826 (1959). [3] С. С. Либерман, Журн. невропатол. и психиатрии, **56**, в. 4, 396 (1959). [4] М. Д. Машковский, Там же, стр. 385. [4] Д. М. Михлин, Биологическое окисление, М., 1956. [6] H. Baltzer, P. Holtz, Arch. Exp. Pathol. u. Pharmacol., **227**, 547 (1956). [7] H. Besendorf, A. Pletscher, Helv. Physiol. et Pharmacol. Acta, **14**, № 4, 383 (1956). [8] B. Brodi, S. Spector et al., Naturwiss., **45**, № 10, 243 (1958). [9] M. Chessin, B. Dubnick et al., Ann. N. Y. Acad. Sci., **8**, a. 3, 519 (1959). [10] A. N. Davison, J. Physiol. Rev., № 4, 729 (1958). [11] G. Holtzer, O. Hornykiewicz, Arch. Exper. Pathol. u. Pharmacol., **237**, № 1, 27 (1959). [12] A. Horita, Ann. N. Y. Acad. Sci., **8**, a. 3, 619 (1959). [13] M. K. Paasonen, P. B. Devis, Brit. J. Pharmacol. and. Chemotherapy, **13**, № 1, 84 (1958). [14] A. Pletscher, Experientia, **12**, f. 12, 429 (1956). [15] A. Pletscher, H. Besendorf, Experientia, f. 15, 25 (1959). [16] A. Pletscher, K. G. Gey, Science, **128**, № 3329, 900 (1958). [17] G. Quadbeck, E. Röhm, Zs. f. Physiol. Chem., **297**, H. 3—6, 229 (1954). [18] L. O. Randal, R. E. Bagdoni, Ann. N. Y. Acad. Sci., **8**, a. 3, 627 (1959). [19] P. A. Shore, L. Gillespieet al., Naturwiss., **45**, № 14, 340 (1958). [20] A. Sjoerdsma, J. A. Oatesctal, J. Pharmacol. and Exp. Therap., **123**, № 3, 217 (1959). [21] T. L. Sowrkes, Rev. Canad. biol., **17**, № 9, 328 (1958). [22] S. Spector, D. Procap et al., Science, **127**, № 3300, 709 (1958). [23] D. H. Tedeschi, R. E. Tedeschi, E. J. Fellows, J. Pharmacol. and Exp. Therap., **126**, № 3, 223 (1959). [24] P. Zamboni, Arch. internat. Pharmacodyn., **113**, № 1-2, 203 (1957). [25] G. Zbinder, A. Studer, Experientia, **14**, № 6, 201 (1958). [26] E. A. Zeller, The Enzyme Chemistry and Mechanism of Action, **2**, 1951, p. 537.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОХИМИЯ

А. В. МЕЛЬНИК и В. В. АРАСИМОВИЧ

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 VIII 1960)

Галактуроновая кислота, а также различные ее производные широко применяются для изучения пектинового обмена в растениях и строения пектиновых веществ. К сожалению, галактуроновая кислота все еще является одним из дефицитных химических препаратов, и в Советском Союзе ее не получают.

Основным источником галактуроновой кислоты служат пектин и пектиновые кислоты. Обычно ее получают посредством кислотного или ферментативного гидролиза пектина. Ферментативный гидролиз дает больший выход галактуроновой кислоты отчасти за счет отсутствия разрушения ее в процессе получения, чего трудно избежать при кислотном гидролизе.

Методика ферментативного получения галактуроновой кислоты была впервые описана Е. Г. Эрлихом в 1932 г. В качестве фермента, осуществляющего гидролиз пектина, он применял препарат, выделенный из культуры гриба Penicillum Ehrlichii.

Ряд исследователей ([6-8]), применяя препараты полигалактуроназы, выделенные из различных грибов, и усовершенствовав методику, повысили выход галактуроновой кислоты из цитрусового и яблочного пектина до 37—67% от ее содержания в пектине.

В связи с исследованиями пектиновых веществ бахчевых и внедрением в производство в качестве источника пектина кормового арбуза для нас возникла возможность использовать образуемый пектин для получения кристаллической галактуроновой кислоты. Мы применяли в основном методику, описанную в ([7]). В отличие от нее, ферментативному гидролизу подвергался непосредственно препарат пектина, а не выделенная из него полигалактуроновая кислота, как рекомендуют авторы указанной работы. Применялся ферментный препарат (в виде сухого порошка) из Aspergillus niger, полученный из Всесоюзного научно-исследовательского института спирто-водочной промышленности. В качестве субстрата применялся пектин, выделенный по С. В. Балтага кислотным гидролизом из плодов кормового арбуза ([1]). Препарат пектина содержал 84% галактуроновой кислоты, 7,1% метоксильных групп, 8,5% влаги, 2,7% золы.

Поскольку кристаллизация галактуроновой кислоты значительно затрудняется присутствием промежуточных продуктов гидролиза, различных олигоуронидов ([2]), для получения ее важно, чтобы пектин был гидролизован полностью до моногалактуроновой кислоты. В связи с этим был изучен ход гидролиза с применявшимся ферментным препаратом и установлен конец реакции. Процесс гидролиза контролировался посредством определения вязкости 0,5% раствора пектина и нарастания количества редуцирующих групп. Для этого 250 мл 0,5% раствора пектина (pH 3,5) смешивались с 0,1 г ферментного препарата, добавлялся толуол, и смесь помещалась в термостат при 30°. В течение 6 час. определения велись через каждый час, а затем через 19; 24; 48 и 72 часа. Количество редуцирующих групп учиты-

валось йодометрически ([3]). Вязкость определялась вискозиметром Оствальда, для которого время истечения воды через капилляр было 105 сек., а 0,5% раствора пектина — 13 мин. 48 сек.

Кроме того, продукты ферментативного гидролиза изучались при помощи радиальной хроматографии на бумаге. В качестве растворителя использовалась смесь уксусной кислоты, бутилового спирта и воды в соотношении 1 : 4 : 5, в качестве проявителя 0,5% раствор бензидина ([3]).

Было установлено, что после 12-часового гидролиза при pH 3,5 и 30° пектин после омыления не осаждается более ионами меди; следовательно, полигалактуроновая цепь разрушена на столь короткие фрагменты, что они уже не способны образовать пектат меди.

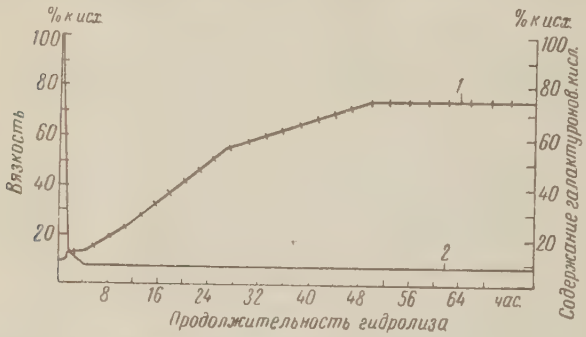


Рис. 1. Накопление свободной галактуроновой кислоты (*1*) и изменение вязкости 0,5% раствора пектина (*2*) в процессе ферментативного гидролиза

Вязкость раствора пектина под воздействием фермента резко снижалась в первые же полчаса (примерно на 50%) и через 6 час. достигала своего минимального значения. Одновременно раствор пектина становился прозрачным, и на дне колбы собирался хлопьевидный осадок, представляющий собой, по всей вероятности, неуроновый комплекс пектина.

Наши данные подтверждают предположение Н. В. Новотельнова и В. Е. Деевой ([4]) о том, что в первую фазу ферментативного гидролиза пектина от полигалактуроновой цепи отщепляется неуроновый комплекс, в результате чего резко падает вязкость раствора.

За первые 6 час. гидролиза только 14% пектина разрушалось до моногалактуроновой кислоты. Во второй период реакции (через 12 час. и более), когда вязкость раствора уже более не изменялась, количество редуцирующих групп продолжало увеличиваться (рис. 1). Как установлено при помощи хроматографирования продуктов гидролиза, моногалактуроновая кислота появляется почти с самого начала гидролиза (рис. 2 см. вклейку стр. 1296) и постепенно накапливается до значительных количеств. Почти одновременно появляются различные промежуточные полиурониды с различными R_f, пока не идентифицированные, наибольшее число которых (четыре) обнаружено при 12- и 24-часовом гидролизе. В более поздний период один из уронидов, ближайший к центру хроматограммы, исчезает, количество второго и третьего увеличивается, а спустя 240 час. уменьшается. Наконец, через 288 час. от начала реакции среди продуктов гидролиза обнаруживается только моногалактуроновая кислота. Полученные данные дают возможность считать, что полигалактуроназа, содержащаяся в препарате, является и эндоглюкозидазой, так как она катализирует отщепление молекул галактуроновой кислоты не с конца полигалактуроновой цепи (как это происходит в случае экзоглюкозидазы), а гидролизует 1,4-α-глюкозидную связь внутри цепи. Об этом свидетельствует тот факт, что наряду с моногалактуроновой кислотой почти сразу образуются и различные полиурониды.

Однако на основании наших опытов еще нельзя сделать вывод о том, содержит ли данный препарат одну полигалактуроназу или несколько. Тем более, что некоторым исследователям ([4, 5]) удалось разделить полигалактуроназу, выделенную из культуры Asp. niger, на несколько компонентов, из которых только один действовал на пектин подобно испытанному нами препарату, остальные разрушали пектин несколько иным путем.

На основе проведенных опытов получение галактуроновой кислоты осуществлялось следующим образом. К 10 г пектина добавляли при энергич-

ном перемешивании 250 мл дистиллированной воды, подогретой до 40°. В образовавшуюся клейкую массу после доведения pH до 3,5 (3*N* раствором NaOH) добавляли 1 г ферментного препарата и 1 мл толуола. Гидролиз проводился при 39° в течение 12 суток. Как сообщалось выше, за это время практически весь пектин разрушался до моногалактуроновой кислоты. По окончании гидролиза к реакционной смеси добавлялся 2*N* раствор H_2SO_4 в количестве, необходимом для нейтрализации добавленной ранее щелочи. Затем гидролизат отфильтровывался от осадка и после обесцвечивания активированным углем выпаривался под вакуумом при 40° примерно до 15—20 мл. Полученный густой сироп заливался смесью 3 объемов диэтилового эфира и 5 объемов этилового спирта и оставался на ночь. При этом галактуроновая кислота переходила в эфирно-спиртовой слой, в осадке оставался Na_2SO_4, а также непрореагировавший пектин (неразрушенный остаток). Полученный эфиро-спиртовой раствор галактуроновой кислоты выпаривался также под вакуумом при комнатной температуре до небольшого объема (5—7 мл), затем оставлялся для кристаллизации при 5°. Для ускорения кристализации добавляли несколько кристалликов галактуроновой кислоты, а также 96° этиловый спирт. Выпадали мелкие белые кристаллы, которые промывались 96° спиртом, затем эфиром и сушились в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$. Полученные кристаллы хорошо растворялись в воде, в 70° спирте, давали положительную реакцию на галактуроновую кислоту с основным уксуснокислым свинцом. При хроматографировании на бумаге раствор их давал одно пятно, которое по *Rf* и окраске с бензидином соответствовало пятну стандартного раствора галактуроновой кислоты.

Теоретически моногалактуроновая кислота ($C_6H_{10}O_7 + H_2O$) содержит 33,96% C, 5,70% H и образует при сжигании 264 мг CO_2.

Элементарный анализ полученных кристаллов * дал следующие результаты: 33,88% C; 5,88% H; 263,40 мг CO_2. Результаты анализов дают основание считать, что полученные кристаллы являются моногалактуроновой кислотой. Выход ее составлял 20—25% от содержания в пектине.

Таким образом, из арбузного пектина можно успешно получать галактуроновую кислоту с помощью ферментного препарата из Aspergillus niger. Выход ее, несомненно, удастся повысить при совершенствовании методики.

Институт биологии
Молдавского филиала Академии наук СССР

Поступило
18 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Балтага, Изв. Молд. фил. АН СССР, № 5 (59), 57, 69 (1959). [2] T. Ishikawa, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc., **76**, № 12 (1955). [3] M. A. Jermyn, R. G. Tomkis, Biochem. J., **47**, 437 (1950). [4] E. Schubert, Biochem. Zs., **323**, 78 (1952). [5] H. Deuel, E. Stutz, Advances in Enzymol., **20**, 341 (1958). [6] H. H. Motten, H. L. Cole, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2701 (1939). [7] E. Riet. W. D. Maclay, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1242 (1943). [8] W. W. Pigman, J. Res. Nat. Bur. Stand., **25**, 301 (1940). [9] Н. В. Новотельнов, В. Е. Деева, Биохимия, **14**, № 4 (1949).

* Элементарный анализ был выполнен А. Бызгу (Лаборатория органической химии Молдавского филиала АН СССР), за что авторы выражают ей благодарность.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

БИОХИМИЯ

В. М. СТЕПАНОВ, Е. Д. ЛЕВИН
и действительный член АМН СССР В. Н. ОРЕХОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕПСИНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

В литературе имеются указания на то, что неочищенные препараты пепсина могут содержать в качестве примесей другие протеолитические ферменты ([1-3]).

Мы исследовали с помощью электрофореза на бумаге несколько имевшихся в нашем распоряжении образцов пепсина разной степени чистоты: неочищенный свиной пепсин, изготовленный на мясокомбинате им. А. И. Микояна (Москва); пепсин, предварительно очищенный хроматографией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ); кристаллический пепсин фирмы Nutritional Biochemicals Corporation (США).

Для обнаружения в пепсине возможных примесей протеаз методом электрофореза на бумаге особо важное значение имеет способ определения протеолитически активных зон на электрофореграммах. Для этих целей нам удалось использовать метод, основанный на способности протеаз разжижать желатиновый слой фотопленки, находящийся в контакте с электрофореграммой. Этот прием был описан для определения трипсина на хроматограммах при pH 6,8 ([4]). Обнаружение пепсина проводилось нами при pH 1,5 и 3,7 и 40°, так как при pH 6,8 пепсин быстро инактивируется. Метод весьма чувствителен и позволяет открыть до 3γ пепсина.

Электрофорез мы вели в летучих пиридин-ацетатных буферах при pH 1,8; 4,3; 5,6; 8,2 и градиенте потенциала 3,7 в/см.

В неочищенных препаратах пепсина и большинстве препаратов, предварительно очищенных на ДЭАЭ, при pH 4,3 и 5,6 были обнаружены две зоны, обладающие способностью разжижать желатину (см. рис. 1). Быстро двигавшаяся к аноду фракция соответствовала пепсину. Вторая фракция при pH 5,6 двигалась также к аноду, но медленнее пепсина, а при pH 4,3 ее подвижность резко падала. По-видимому, неизвестный фермент имеет менее кислые свойства, чем пепсин.

Содержание второго протеолитического фермента зависит от степени очистки анализируемого образца. Размеры наблюдаемой зоны в случае препаратов, подвергнутых предварительной очистке, были меньше, чем при электрофорезе неочищенного пепсина. Некоторые из образцов предварительно очищенного пепсина почти не дают второй активной зоны.

При электрофорезе кристаллического пепсина фирмы Nutritional Biochemicals Corporation на фотопленке проявлялась только соответствующая пепсину зона; в этом препарате была отмечена также вторая достаточно яркая зона, двигавшаяся к катоду и окрашивающаяся при обработке хлором и бензидином. Такая же, но менее интенсивная катодная фракция (кроме двух двигавшихся к аноду), также проявленная бензидином, была обнаружена в одном из предварительно очищенных препаратов.

Использованный нами для проявления пепсина способ может быть применен также и для обнаружения пепсиногена. Активация пепсиногена происходит в момент проявления при контакте с фотопленкой, набухшей в кислом буфере с pH 1,5—3,7.

Как и следовало ожидать, пепсиноген двигается к аноду медленнее пепсина, а электрофорез при pH 4,3 и 5,0 показал наличие в пепсиногене двух фракций, способных разжижать желатину.

После электрофореза при pH 8,2 в течение 7 час. была обнаружена четкая протеолитическая зона, сместившаяся к аноду. Поскольку известно, что пепсин быстро инактивируется при значительно меньшем pH, мы объясняем наблюдаемую в этих условиях активность присутствием второго фермента, который, очевидно, намного устойчивее пепсина в щелочной среде.

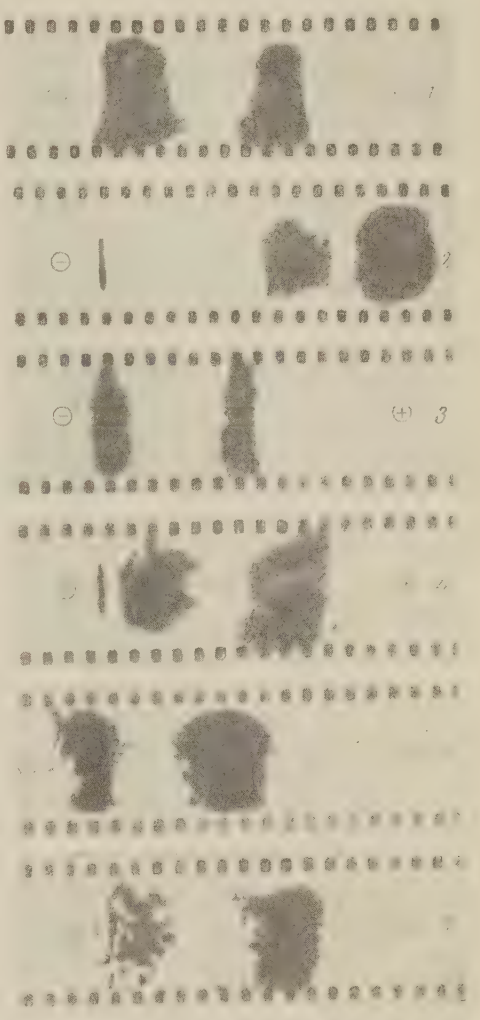


Рис. 1. Вид фотопленки после контакта с электрофореграммой (негатив). *1* — пепсин, очищенный на ДЭАЭ, pH 4,3; *2* — то же, pH 5, 6; *3* — пепсин, неочищенный, pH 4,3; *4* — то же, pH 5, 6; *5* — пепсиноген, pH 4,3; *6* — то же, pH 5,0. Быстро движущаяся к аноду зона — собственно пепсин

Заслуживает особого внимания ярко выраженная активность второго протеолитического фермента, найденного в препаратах пепсина, по отношению к желатине. Есть все основания полагать, что содержание этого вещества в исследуемом образце весьма мало. Так, его не удалось обнаружить при окрашивании электрофореграмм амидо-черным 10Б, хлором и бензидином по методу Рейндела — Хоппе ([5]), реактивом Паули, тогда как пепсин, хотя и с трудом, можно уловить этими методами. В то же время присутствующего количества достаточно, чтобы оказать на желатину, покрывающую фотопленку, действие, сравнимое с действием самого пепсина.

Это наблюдение было подтверждено при исследовании предварительно очищенных препаратов пепсина электрофорезом на крахмальном блоке. В типичном опыте (pH 4,3; 6,5 часа; 11—13°; 450 в) пепсиновая зона сместилась к аноду на 9 см (проявление по фотопленке). Эта зона обладала четко выраженной активностью по отношению к гемоглобину и содержала 13,4 мг белка по методу Лоури ([6]). Вторая зона, сместившаяся к аноду на 3 см, четко проявлялась на фотопленке, но не обнаруживала никакой активности по гемоглобину и содержала не более 0,2 мг белка.

Впервые Нортроп в 1931 г. ([1]) обнаружил, что в неочищенных препаратах пепсина содержится фермент, чрезвычайно активно разжижающий желатину. По данным Нортропа, этот фермент, названный им желатиназой, в отличие от пепсина, сохраняет активность после выдерживания в течение нескольких минут при pH 9,0. Недавно Райл и Портер ([3]) с помощью хроматографии на ДЭАЭ выделили из неочищенного пепсина два протеолитических фермента. Один из них, парапепсин I, по мнению авторов, похож на желатиназу Нортропа, так как он разжижает желатину гораздо активнее, чем пепсин. Парапепсин I, как и желатиназа, устойчив в щелочной среде.

Как было показано выше, для обнаруженного нами протеолитического

фермента характерна высокая активность по отношению к желатине В этом отношении он близок желатиназе Нортропа и парапепсину I. Изучение способов выделения, а также изучение свойств и специфичности этого фермента, условно названного желатиназой, будет предметом дальнейшего исследования.

Условия электрофореза. Опыты проводились в приборе, описаном Даррэмом ([7]), на хроматографической бумаге («медленная») Ленинградской фабрики № 2; 3,7 в/см; 0,6—0,8 ма при ширине полоски 11 см. В каждую точку наносилось 50 γ препарата (5 μл 1% раствора). Применялись летучие буферы pH 1,8 (35 мл 85% HCOOH, вода до 1 л), pH 3,7—5,6 ([8]) и pH 8,2 (0,5 мл 25% NH_3; 2,6 мл 2 *M* CH_3COOH, вода до 700 мл).

Проявление пепсина. Проявленную и закрепленную фотопленку (нами применялась фонограммная пленка ЗТ-6) помещали на 4—6 час. в буферный раствор pH 3,7. После окончания электрофореза влажная полоска бумаги плотно прикладывалась к набухшему эмульсионному слою фотопленки, накатывалась резиновым валиком, слегка опрыскивалась буфером pH 3,7 и помещалась в закрытую камеру, внутри которой находился стаканчик с тем же буфером. Камера устанавливалась в термостате (40°) и через 20—60 мин. на пленке в местах действия фермента обнаруживались светлые пятна.

Результаты электрофореза. Всего было проведено свыше 80 опытов по электрофорезу пепсина на бумаге, результаты которых указаны в табл. 1

Таблица 1

Препарат	pH	Продолжит. опыта, час	Расстояние от стартовой линии, см	
			1-я зона	2-я зона
Пепсин, очищенный на ДЭАЭ	1,8	8	0	—
	4,3	8	3,6	0,6
	5,0	7,5	5,5	1,0
	5,6	7	5,8	4,0
	8,2	8	7,2	—
Пепсин неочищенный	1,8	8	0	—
	4,3	7	3,2	0,3
	5,6	7	4	1,2
Пепсин (США)	4,3	8	2,5	—
Пепсиноген	1,8	8	0	—
	4,3	8	2,4	0
	5,0	7,5	3,8	0,5
	5,6	8	4,6	—
	8,2	8	6,7	—

Авторы благодарят Л. М. Гинодмана за предоставленные препараты пепсина.

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
19 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. H. Northrop, J. Gen. Physiol., **15**, 29 (1931). [2] R. Merten, G. Schramm et al., Zs. Physiol. Chem., **289**, 173 (1952). [3] A. P. Ryle, R. R. Porter, Biochem. J., **73**, 75 (1959). [4] J. Hais, K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, Jena, 1958. [5] F. Reindel, W. Hoppe, Chem. Ber., **87**, 1103 (1954). [6] O. H. Lowry, N. I. Rosebrough et al., J. Biol. Chem., **193**, 265 (1951). [7] М. Ледерер, Введение в электрофорез на бумаге и родственные методы, М., 1956. [8] O. Mikeš, Collect. of Czechoslovak chem. Communications, **22**, 831 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Д. А. КОМИССАРОВ

ВЛИЯНИЕ ГИББЕРЕЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ДРЕВЕСНЫЕ РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 VIII 1960)

Литературные данные о влиянии гиббереллинов на древесные и кустарниковые растения сравнительно ограничены ([1-8]). В большинстве случаев опыты проводились в оранжерейных условиях и на весьма незначительном числе растений. Поэтому пока преждевременно судить о практическом значении гиббереллинов в лесном хозяйстве и зеленом строительстве.

В данной статье излагаются результаты опытов автора по применению гибберелловой кислоты с целью ускорения роста сеянцев 15 видов древесных и кустарниковых растений. Эффективность действия гибберелловой кислоты изучалась в зависимости от способов ее применения и дозировок, а также на фоне корневой и внекорневой подкормок растений минеральными удобрениями.

Материал и методика. Подопытными растениями служили: дуб черешчатый (Quercus robur L.), дуб красный (Q. borealis maxima Sarg.), тополь черный (Populus nigra L.), тополь душистый (P. suaveolens Fisch.), липа мелколистная (Tilia cordata Mill.), клен приречный (Acer ginnala Maxim.), спирея калинолистная (Spiraea opalifolia L.), лапчатка кустарниковая (Dasiphora fruticosa (L.) Rgl. (Pot. fruticosa L.)), сирень венгерская (Syringa josicaea Jocq), акация желтая (Caragana arborescens Lam.), дерен красный (Cornus sanguinea L.), жимолость татарская (Lonicera tatarica L.), сосна обыкновенная (Pinus silvestris L.), сосна сибирская (P. sibirica (Rupr.) Mayr.), ель обыкновенная (Picea excelsa Link.). Возраст растений к началу опытов указывается в табл. 1.

Применялись следующие способы обработки гибберелловой кислотой: 1) предпосевное намачивание семян в водных растворах в концентрации 50 и 100 мг/л в течение 24 час.; 2) однократное наложение на верхнюю часть стебля ланолиновой пасты с 1% гибберелловой кислоты; 3) наложение капли водного раствора в концентрации 100 мг/л на точку роста стебля через 2—3 дня (15 обработок); 4) опрыскивание листьев водными растворами в концентрации 10—20—50—100 мг/л через каждые 4 дня (8 обработок). Последним способом было обработано наибольшее количество растений. В отдельных вариантах 4-й группы опытов листья опрыскивались водными растворами гибберелловой кислоты с добавкой NH_4NO_3 (4 г/л), KH_2PO_4 (4 г/л) и H_3BO_3 (0,2 г/л) в качестве внекорневой подкормки (в табл. 1 обозначено ВП). Кроме того, опрыскивание листьев растворами гибберелловой кислоты производилось на фоне корневой подкормки растений аммиачной селитрой 100 кг/га, калийной солью 50 кг/га и суперфосфатом 100 кг/га (в табл. 1 обозначено КП). Общее количество обработанных растений было около 15 тыс. и контрольных около 9 тыс.

В процессе проведения опытов велись наблюдения над ростом и состоянием растений и изучались некоторые анатомо-физиологические изменения. По окончании опытов учитывался сухой вес корней и надземной части растений. Работа выполнена на питомнике Сиверского опытного лесхоза Ленинградского научно-исследовательского института лесного хозяйства.

Р е з у л ь т а т ы. Из испытанных способов применения гиббереллловой кислоты наиболее эффективным оказалось опрыскивание листьев водными растворами. Поэтому ниже кратко излагаются результаты этой серии опытов. Влияние гиббереллловой кислоты на рост и накопление сухого вещества значительно варьирует в зависимости от вида растения, концентрации раствора и фона корневого питания (табл. 1). У большинства лиственных пород прирост обработанных растений в высоту был в 2—3 раза больше контрольных. Ель и сосна обыкновенная не реагировали на обработку, а сосна сибирская сравнительно слабо. На одну и ту же обработку гиббереллловой кислотой разные экземпляры того или другого вида растения отзываются резко различно: одни ускоряют рост стебля в сильной степени, другие в средней или слабой, а третьи совсем не реагируют.

На фоне корневой и внекорневой подкормок растений азотным, фосфорнокислым и калийным удобрениями прирост стебля в высоту после обработки гиббереллловой кислотой увеличивается по сравнению с неудобренными растениями

Увеличение прироста побегов в длину в результате обработки сеянцев гиббереллловой кислотой не всегда сопровождается повышением общего сухого веса растений. У обработанных растений некоторых видов общий сухой вес оказался ниже контроля (табл. 1). Сухой вес корней у обработан-

Таблица 1

Влияние опрыскивания листьев растворами гиббереллловой кислоты на рост стебля и накопление сухого вещества растений

Вариант опыта	Прирост стебля		Сухой вес, %
	см	%	
Дуб черешчатый 2 лет			
К	5,5	100	100
ГК 50 мг/л	20,2	367	261
Тополь черный (укоренившиеся черенки)			
К	27,1	100	100
ГК 50 мг/л	46,8	173	72
Тополь душистый (укоренившиеся черенки)			
К	30,3	100	100
ГК 50 мг/л	67,2	222	98
Сирень венгерская (сеянцы в семядольной фазе)			
К	1,2	100	100
ГК 50 мг/л	3,2	266	121
Акация желтая (сеянцы 6 недель)			
К	7,4	100	100
К + КП	10,5	142	133
ГК 50 мг/л + КП	17,0	230	150
Липа мелколистная 4 лет			
К	7,6	100	—
ГК 10 мг/л	17,5	230	—
ГК 50 мг/л	20,6	271	—
Клен приречный 3 лет			
К	26,2	100	—
ГК 50 мг/л	42,6	162	—
Лапчатка кустарниковая (сеянцы 4 недели)			
К	1,9	100	100
ГК 50 мг/л	6,6	347	107
Жимолость татарская (сеянцы 6 недель)			
К	2,6	100	100
ГК 50 мг/л	8,5	327	85
ГК 50 мг/л + ВП	8,7	335	88
ВП	6,2	238	158
Дерен красный 1 года			
К	6,6	100	100
ГК 50 мг/л	14,3	217	127
ГК 50 мг/л + ВП	15,3	232	132
ВП	12,7	197	121

Примечания: I. Здесь и в табл. 2 и 3; К — контроль, ГК — гиббереллловая кислота, КП — корневая подкормка, ВП — внекорневая подкормка. II. У дуба учтен прирост одной надземной части.

ных растений жимолости татарской и тополя черного был в два раза меньше, чем у контрольных, а у дерена красного и акации желтой одинаковым с контролем.

У липы мелколистной, акации желтой, дерена красного, клена приречного и спиреи калинолистной побеги контрольных и обработанных растений своевременно закончили рост и хорошо перенесли первые морозы до 8—9°. Обработанные побеги жимолости татарской продолжали расти до поздней осени. От первого мороза у них вымерзли листья и большая часть стебля. Контрольные растения не пострадали от мороза.

В литературе имеются указания на то, что с помощью гиббереллинов можно легко нарушить состояние покоя почек у древесных растений. Наши опыты, однако, показали, что у закончивших рост побегов ели, сосны, дуба красного и ясеня обыкновенного не удается нарушить состояние покоя сформировавшихся почек путем опрыскивания растений водными растворами гибберелловой кислоты или наложения ланолиновой пасты.

Опрыскивание листьев растворами гибберелловой кислоты вызывает некоторые морфологические и физиологические изменения. У обработанных растений междоузлия длиннее, чем у контрольных (табл. 3). При этом длинные и тонкие стебли некоторых растений, например тополей, склонны

Таблица 2

Физиологические изменения в листьях растений в результате опрыскивания водными растворами гибберелловой кислоты

Изученный показатель	Тополь черный		Тополь душистый		Дуб черешчатый		Дерен красный	
	К	ГК	К	ГК	К	ГК	К	ГК
Содержание хлорофилла, мг на 1 г сыр. веса	1,67	1,18	1,65	1,61	1,38	0,96	1,21	1,16
Содержание аскорбиновой кислоты, мг-%	86	85	67	43	105	158	63	84
Активность каталазы, мг O_2 за 5 мин. на 1 г сыр. веса	133	133	106	95	263	204	238	242
Транспирация, г/час на 100 см²	0,061	0,098	0,057	0,065	0,096	0,124	1,26	1,44

Примечание. Здесь и в табл. 3 ГК 50 мг/л.

Таблица 3

Изменения в строении некоторых растений после опрыскивания листьев водным раствором гибберелловой кислоты

Изученный показатель	Тополь черный		Дуб черешчатый		Дерен красный	
	К	ГК	К	ГК	К	ГК
Прирост стебля в длину, см	32	53	5,5	20	14	23
Число междоузлий	22	22	5	10	8	8
Длина междоузлия, см	1,5	2,4	1,1	2,0	1,7	2,8
Диаметр просвета либриформа, μ	10	10	7	7	8	8
Диаметр просвета сосудов, μ	41	38	29	34	24	25
Степень опробковения стебля	Слаб.	Слаб.	Сильн.	Слаб.	Слаб.	Слаб.
Крахмал в тканях стебля	Много	Мало	Много	Много	Много	Много
Длина×ширина листа, см	6,4×6,0	3,9×3,2	7,8×4,2	6,1×2,3	3,5×1,8	4,2×2,2
Толщина листа, μ	159	143	165	143	135	141
Число устьиц в поле микроскопа	5	5	8	8	7	6

к полеганию. В ряде случаев наблюдается у обработанных растений уменьшение размеров, изменение формы и окраски листовой пластинки. Появление бледной окраски листьев связано с уменьшением содержания хлорофилла (табл. 2).

Данные табл. 3 показывают, что влияние гиббереллловой кислоты на анатомическое строение стебля и листьев побега сравнительно невелико. Содержание крахмала в тканях стебля у обработанных растений тополя черного значительно меньше, чем у контрольных. У других видов растений подобной разницы не наблюдается. Активность каталазы в листьях контрольных и обработанных растений в большинстве случаев более или менее одинакова (табл. 2). Содержание аскорбиновой кислоты в листьях обработанных растений у одних видов больше, чем в листьях контрольных, у других видов наблюдается противоположная картина (табл. 2).

Интенсивность транспирации у обработанных растений выше, чем у контрольных (табл. 2). Если принять во внимание, что у некоторых обработанных растений, например жимолости татарской, корневая система развита слабо, то естественно, что они нуждаются в поддержании постоянной достаточно высокой влажности почвы.

В заключение следует отметить, что гиббереллловая кислота является весьма активным стимулятором роста. Однако ее действие в значительной степени зависит от вида растений, их индивидуальных особенностей и состояния во время обработки, а также от способа обработки и дозировки и, наконец, от условий роста. Гиббереллины могут оказывать положительное влияние, ускоряя рост надземной части растения, но в то же время они в ряде случаев задерживают рост корней, способствуют вытягиванию междоузлий стебля, уменьшению размеров листьев, понижению содержания хлорофилла, повышению интенсивности транспирации, снижению общего сухого веса растения и степени устойчивости против засухи и мороза.

Для ускоренного выращивания здоровых древесных и кустарниковых растений важно сначала в возможно короткий срок добиться развития достаточно мощной корневой системы, а затем уже форсировать рост и надземной части, используя для этого гиббереллины в комплексе с другими приемами и средствами.

Ленинградский научно-исследовательский институт
лесного хозяйства

Поступило
14 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Х. Чайлахян, Бот. журн., **43**, № 7, 927 (1958). [2] А. В. Хотянович, Н. А. Байдалина, Лесн. хоз., № 7, 32 (1959). [3] С. Н. Литвиненко, Вестн. АН СССР, № 1, 81 (1959). [4] P. C. Marth, W. V. Andia, J. W. Mitchell, Bot. Gaz., **118**, № 2, 106 (1956). [5] L. V. Barton, Contrib. Royse Thomps. Inst., **18**, № 8, 311 (1956). [6] T. C. Nelson, J. Forestry, **55**, № 7, 518 (1957). [7] B. B. Stove, T. Yamaki, Ann. Rev. Plant Physiol., 8, 181 (1957). [8] A. H. Westing, J. Forestry, **57**, № 2, 120 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. П. ПЕТРОВ

О ФАЗНОСТИ ЭКЗООСМОСА ВОДЫ ИЗ ЖИВЫХ ТКАНЕЙ ЛИСТА

(Представлено академиком Н. М. Сисакяном 9 IX 1960)

В процессе изучения водного обмена у кукурузы, при определении «свободной» воды в листьях рефрактометрическим методом, мы часто сталкивались со значительными расхождениями результатов в повторностях. Для устранения этого мы работали при определенном соотношении между весом раствора сахарозы и весом пробы и термостатировали последние при

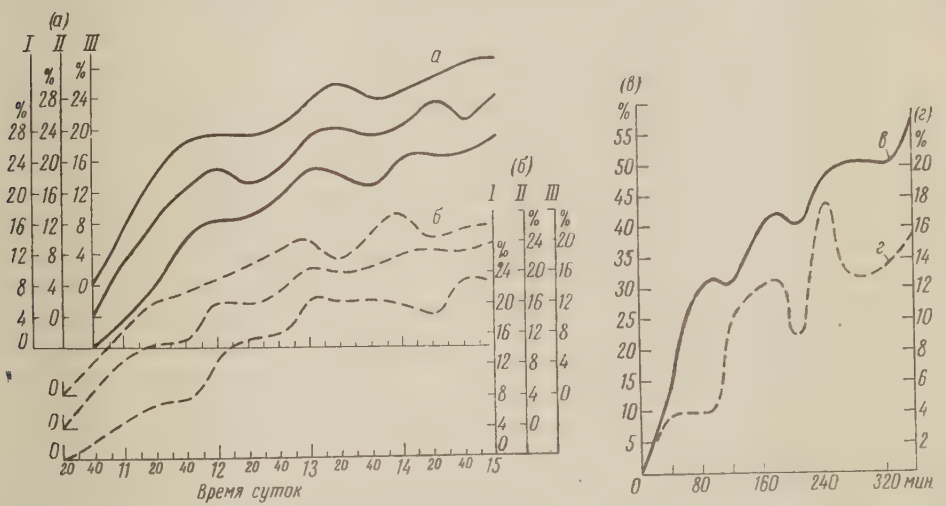


Рис. 1. Кинетика экзоосмоса воды (количество «свободной» воды в процентах к сырому весу) из листьев ветренницы лютиковой (*а*), озимой ржи (*б*), пеларгонии (*в*) и аспидистры (*г*). I—III — повторности

20 или 25°. Тем не менее, расхождения результатов повторных проб, казалось бы совершенно тождественных, все же нередко бывали значительными. Это поставило перед нами задачу более тщательного изучения кинетики экзоосмоса воды из живых клеток.

Первые определения, с интервалами в 30—60 мин., показали, что вода выходит из клеток неравномерно; усиленный экзоосмос воды сменяется некоторым замедлением процесса, затем выход воды вновь усиливается и т. д. В специальных опытах с листьями кукурузы, капусты, аспидистры, пеларгонии, озимой ржи, ветренницы лютиковой определения свободной воды производились с интервалами в 15—20 мин. в одной и той же пробе при температуре 20—21° по общеизвестной методике. Очень отчетливые результаты дали листья пеларгонии, аспидистры, озимой ржи и ветренницы лютиковой (представитель весенних эфемероидов).

Из рис. 1 видно, что выход «свободной» воды из живых клеток в гипертоническом растворе сахарозы — это далеко не равномерный экзоосмос воды. Выход «свободной» воды происходит ступенчато, что было отмечено

М. М. Окунцовым и Е. И. Тарасовой ([4]). По кривым видно, что тотчас после погружения тканей в раствор выход воды идет интенсивно, затем скорость экзоосмоза падает и доходит до нуля, и наступает кратковременный период поглощения воды из «гипертонического» раствора сахарозы. По кривым можно проследить несколько фаз экзо- и эндоосмоза воды с некоторыми особенностями у каждой пробы. То же имеется и в цифровом материале М. М. Окунцова и Е. И. Тарасовой. У листьев ячменя небольшое поглощение воды из 61% раствора сахарозы наблюдалось через 30 и 50 мин. от начала опыта, у бегонии — через 60 мин. Интересно, что это поглощение воды имело место из раствора с осмотическим давлением порядка 170—180 атм. ([3], табл. 8). Ступенчатый выход воды можно было бы объяснить периодическим, фазным изменением проницаемости ([1], стр. 191) или, по М. М. Окунцову и Е. И. Тарасовой, как выражение различной степени связанности воды в клетке. Однако при этих допущениях нельзя объяснить несомненный факт обратного поглощения воды живыми клетками из очень концентрированного раствора сахарозы (30—60%). Это обстоятельство можно объяснить только периодическим, фазным, увеличением и уменьшением водоудерживающих сил клеток, происходящим в процессе обезвоживания, очевидно в результате гидролиза и синтеза полимерных пластических веществ, т. е. на основе учения об обратимости действия ферментов в живой растительной клетке, развитого в исследованиях А. И. Опарина, А. Л. Курсанова, Б. А. Рубина, Н. М. Сисакяна и др.

Уже давно Н. М. Сисакян, А. М. Кобякова и Н. А. Васильева ([6-8]) показали, что увеличение осмотического давления в нормальных пределах способствует адсорбции ферментов и синтетической направленности их действия, но последующее повышение осмотического давления (в опытах авторов до 0,35 *М*) способствует десорбции их, переходу в элюированное состояние и усилению гидролитических процессов. Очевидно, после погружения тканей в раствор идет сначала сильный экзоосмоз воды наряду с некоторым поглощением сахарозы ([9]). Однако по мере обезвоживания усиливаются гидролитические процессы ([2]), увеличиваются осмотическое давление и сосущая сила клеток, падает скорость и, наконец, останавливается экзоосмоз воды — клетка активно сопротивляется обезвоживанию, преодолевает внешние силы и даже начинает поглощать воду. Надо полагать, что начавшееся поглощение воды является причиной изменения в направлении действия ферментов, так как после кратковременного поглощения воды процесс экзоосмоза вновь усиливается. Наступает новая фаза более сильного обезвоживания, приводящая опять к замедлению и остановке экзоосмоза и к последующему кратковременному поглощению воды клетками. На листьях пеларгонии наблюдалось в 30% растворе сахарозы 3 фазы экзо- и эндоосмоза продолжительностью 1 –2 часа каждая, у листьев аспидистры 3 фазы, у листьев озимой ржи в фазе начала трубкования 4 фазы за 4 часа, у листьев ветренницы 3 фазы за 4 часа.

Таким образом, количество определяемой рефрактометрическим методом «свободной» воды зависит от функционального состояния, реактивности живых клеток, способности их в процессе обезвоживания развивать большие или меньшие водоудерживающие силы в зависимости от наличия резервных полимерных пластических веществ, активности и направленности действия ферментов. Клетки при их значительном обезвоживании способны развивать большие сосущие силы, порядка 100—200 атм. (опыты М. М. Окунцева и Е. И. Тарасовой). Способность растений развивать значительные водоудерживающие силы имеет большое значение в физиологии устойчивости. В частности, у кукурузы в критический период водоудерживающие силы резко падают, на что указывает большой выход «свободной» воды ([5]). Ритмические, фазные, изменения водоудерживающих сил в процессе обезвоживания клеток имеют место не только в эксперименте, но и в природных условиях. Так, у кукурузы нами отмечено несколько максимумов водоудерживающих сил в дневном ходе изменений состояния воды в листьях

(чаще всего около 10; 13 и 15 час.), в значительной мере совпадающих с депрессией транспирации, фотосинтеза, ростовых процессов и увеличением содержания сахарозы в листьях. Подробнее об этом мы надеемся сообщить отдельно.

Поступило
7 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Гизе, Физиология клетки, ИЛ, 1959. [2] А. Л. Курсанов, Обратимое действие ферментов в живой растительной клетке, Изд. АН СССР, 1940. [3] А. Крафтс, Х. Каррриер, К. Стоннинг, Вода и ее значение в жизни растений, М., 1951. [4] М. М. Окунцов, Е. И. Тарасова, ДАН, 83, № 2 (1952). [5] А. П. Петров, Ф. Г. Мифтахутдинова, Л. А. Торопова, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. биол., 7 (1959). [6] Н. М. Сисакян, А. М. Кобякова, Биохимия, 9, № 2—3 (1944). [7] Н. М. Сисакян, А. М. Кобякова, Н. А. Васильева, Биохимия, 11, № 5 (1946). [8] Н. М. Сисакян, А. М. Кобякова, ДАН, 57, № 8 (1947). [9] А. С. Трошин, Проблема клеточной проницаемости, Изд. АН СССР, 1956.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ЭМБРИОЛОГИЯ

А. А. НЕЙФАХ

РАДИАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЯДЕР В РАННЕМ РАЗВИТИИ БЕСХВОСТЫХ АМФИБИЙ

(Представлено академиком Ю. А. Орловым 18 VIII 1960)

Радиационная инактивация ядер как метод исследования их функции в развитии позволила установить начало ядерной морфогенетической активности у зародышей костистых рыб (1), иглокожих (2) и нематод (3). Общие и особенные черты, полученные на этих существенно различающихся видах, позволяют считать, что расширение круга объектов, исследованных методом радиационной инактивации, приведет к обобщениям, которые не могут быть сделаны на каком-либо одном объекте.

Особый интерес представляют такие животные, развитие которых широко исследовалось в аспекте ядерно-цитоплазматических отношений. Понятно, что амфибии наряду с морским ежом занимают в этом смысле первое место. Однако с методической точки зрения зародыши амфибий мало удобный объект для такого исследования. Для точного визуального определения стадий они непрозрачны, а распространенные таблицы развития (4) не позволяют оперировать с достаточно дробными периодами.

Участие ядра в раннем развитии амфибий много исследовалось на летальных гибридах. В обзорах Бальцера (5), Мура (6), Франкхаузера (7) показано, что остановка развития летальных гибридов никогда не происходит ранее поздней бластулы (стадия 9 по Шамвею (4)) — ранней гаструлы (стадия 10). Это означает, что генетическая или морфогенетическая функция ядер в развитии впервые проявляется в начале гаструляции. Однако материал по гибридам не может служить надежным показателем даже в этом отношении, так как отношения между ядром и цитоплазмой у различных комбинаций летальных гибридов, по-видимому, весьма разнообразны. В одних комбинациях происходит раннее цитологическое повреждение ядер (8), в других оно остается вполне жизнеспособным даже после остановки развития (9). У одних гибридов развитие блокируется, а подъем дыхания еще продолжается (10), у других, наоборот, подъем дыхания прекращается раньше, чем останавливается развитие (11). Возможность таких вариаций объясняется очевидно тем, что летальность может возникать из-за различных причин — повреждающее действие чужой цитоплазмы на ядро (8), неусвоение цитоплазмой ядерных продуктов (12) и т. д. Но основной вывод о том, что безъядерный зародыш способен развиваться вплоть до поздней бластулы, оказывается подтвержденным прямыми опытами, в которых яйцеклетку с извлеченным ядром оплодотворяли спермием, инактивированным в генетическом отношении высокой дозой радиации (13). Однако данных о *начале* морфогенетической функции ядер, а не о ее проявлении, эти опыты дать не могут, поскольку экспериментальное вмешательство в них производилось либо в самом начале развития (при извлечении ядер), либо тогда, когда возникает ядерно-плазменная несовместимость (летальные гибриды). Такой ответ мог быть получен в опытах, приведенных в настоящем исследовании, где ядра зародыша инактивировались достаточно высокой дозой радиации на последовательных стадиях раннего развития.

Предварительные опыты показали, что дозой, достаточной для инактивации ядер, но еще существенно не затрагивающей цитоплазму, являются дозы порядка 20—40 кг. Критерием для суждения о ядерном или цитоплазматическом эффекте в большой степени может служить остановка развития на стадии поздней бластулы после облучения в раннем дроблении. Те дозы, после которых развитие всех 100% облученных икринок не идет дальше

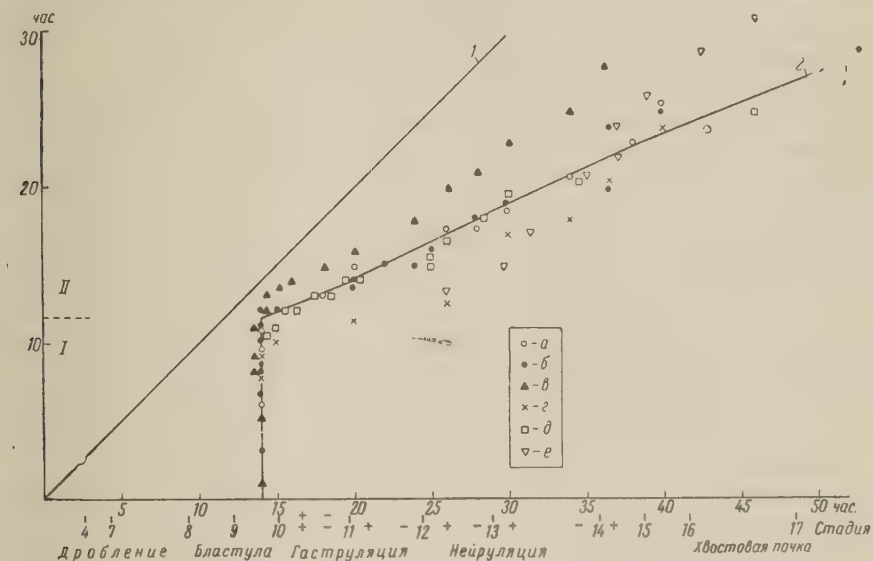


Рис. 1. Зависимость стадии остановки развития и продолжительности развития после облучения от облучаемой стадии. *1* — прямая, объединяющая моменты облучения (точки не приведены), *2* — стадия остановки развития. *а — в* — Rana temporaria; *а* — 20 кг, *б* — 30 кг, *в* — 40 кг, *г* — R. ridibunda, 20 кг; *д* — R. esculenta, 25 кг; *е* — Bufo viridis, 20 кг. Объяснение в тексте

этой стадии, достаточны для инактивации ядер. Если же остановка развития происходит раньше, вскоре после облучения, то это означает, что не только ядро, но и цитоплазма повреждены настолько, что это заметно отражается на развитии (подробнее см. ([1])). Уже при дозе 40 кг остановка развития, особенно при облучении на более поздних стадиях, происходит несколько раньше, чем при дозах 20—30 кг, которые практически друг от друга не отличались. Поэтому данные, полученные с этой дозой, при проведении кривой не учитывались.

Зародыши бесхвостых амфибий — Rana temporaria, R. esculenta, R. ridibunda и Bufo viridis — облучались на различных стадиях развития рентгеновскими лучами на аппарате РУП-1 (180 кв, 15 ма, 4000 р/мин, без фильтра). Облучаемая стадия выражалась в часах нормального развития при 22° и в стадиях по таблице Шамвея ([4]). Стадии остановки развития определялись визуально по тем же таблицам, но с немного большей дробностью, благодаря введению знаков + и —, которыми обозначались несколько более поздние и несколько более ранние стадии.

Результаты всех опытов сведены на рис. 1, где разными значками представлены опыты с разными видами и дозами. Как видно из графика, данные по зародышам жабы B. viridis обнаруживали несколько иное расположение точек, чем зародыши рода Rana. Они также не учитывались при проведении кривой.

В построении графика использовался тот же принцип, что и раньше ([1-3]). Некоторая сложность графика вызвана тем, что на нем одновременно отражена зависимость стадии остановки развития от облучаемой стадии и показана продолжительность развития облученных зародышей. Абсцисса и ордината для прямой *1* — облучаемая стадия; абсцисса эксперименталь-

ной кривой *2* — стадия остановки развития, ордината этой кривой — облучаемая стадия. Прямая *1* объединяет моменты облучения (точки не изображены); кривая *2* объединяет стадии остановки развития при облучении на разных стадиях. Расстояние по горизонтали между прямой *1* и кривой *2* соответствует развитию облученного зародыша от момента облучения до момента остановки развития.

Раннее развитие бесхвостых амфибий может быть, согласно этому графику, разделено на два периода (они обозначены у оси ординат). В *I* периоде стадия остановки развития не зависит от момента облучения в пределах периода. Инактивированы ли ядра в самом начале развития или в начале поздней бластулы — эффект оказывается один и тот же: остановка развития происходит перед началом гаструляции, на поздней бластуле. Это показывает, что ядра зародыша не несут в этот период морфогенетических функций, т. е. они не производят на цитоплазму таких воздействий, которые бы способствовали развитию зародыша (в данном случае гаструляции)

Во *II* периоде между стадией, которая была облучена, и стадией остановки развития существует строгая зависимость: чем позже было облучение, тем позже наступает остановка развития. Облучение, на 1 час более позднее, приводит в этом периоде к остановке развития на стадии, на 2,2 часа более поздней. Следовательно, в этом периоде ядра выполняют активную морфогенетическую функцию — каждый дополнительный час их существования в активном (не облученном) состоянии обеспечивает дальнейшее развитие зародыша.

Граница между *I* и *II* периодами может быть определена с той точностью, с которой может быть определен перегиб кривой *2*. Вертикальная часть кривой нанесена с некоторой долей условности, поскольку на поздней бластуле единственным надежным критерием развития является появление бластопора, т. е. стадия 10 по Шамвею (15 час. нормального развития). Поскольку у облученных в *I* периоде зародышей бластопор не появляется, но его появление является первым признаком *II* периода, было принято, что остановка развития происходит на 1 час раньше начала гаструляции. В данном случае ошибка может быть только в сторону занижения действительной стадии остановки развития. Очевидно, она меньше 1 часа. Из графика можно убедиться в том, что эта ошибка в 1 час даст ошибочное (более раннее) определение границы *I* периода на 25 мин. Наклонная часть кривой, как это видно из графика, может быть проведена несколько выше или несколько ниже, но вряд ли более чем на 30 мин. Таким образом, действительное положение границы может лежать не более чем на 0,5 часа ниже и не более чем на 1 час выше, чем то, как она проведена на графике, т. е. между 11 и 12,5 час. развития, что хорошо соответствует стадии 9 по Шамвею.

Таким образом, у бесхвостых амфибий в процессе овогенеза создается организация, которая после оплодотворения (или активации) может развиваться без участия ядра (как источника генетической информации) до начала гаструляции (15 час. при 22°). Дальнейшее развитие — гаструляция и постгаструляционный органогенез — осуществляется под морфогенетическим воздействием ядер. Их функция начинается приблизительно за 3 часа до начала гаструляции, но в течение этого срока не проявляется морфологически. У амфибий морфогенетическая активность ядер не образует перерыва, который обнаруживается у рыб ([1]) и иглокожих ([2]).

Если между началом ядерной функции и ее морфологическим проявлением проходит не менее 3 час., то такой морфогенетический процесс, как увеличение интенсивности дыхания в развитии, связан с ядром более непосредственно ([14]). Это позволяет рассматривать данные по дыханию летальных гибридов как более точные указания на начало функции ядер. Согласно этим данным, расхождение между кривыми дыхания гибридных и нормальных зародышей у бесхвостых амфибий приходится на стадию 9 ([15]), а у хвостатых даже на стадию 8 ([11]). При не очень большой точности этих данных, вследствие разброса экспериментальных точек, их все же можно счи-

тать хорошим подтверждением данных настоящей работы. В соответствии с этими работами можно ожидать, что у хвостатых амфибий морфогенетическая функция ядер начинается несколько раньше, чем у бесхвостых. Экспериментальная проверка этого методом радиационной инактивации представляется достаточно интересной.

Поскольку на бесхвостых амфибиях осуществлены успешные пересадки ядер эмбриональных клеток в безъядерное яйцо, интересно сопоставить эти данные с результатами настоящей работы. Бриггс и Кинг показали ([16]), что ядра зародыша в начале гаструляции сохраняют способность (при помещении их в соответствующие условия) участвовать в образовании целого организма. Позже, на нейруле, они теряют эти свойства и дают начала только ограниченному кругу структур, близких тем, из которых эти ядра были извлечены.

Вместе с тем кажется чрезвычайно вероятным, что ядра, находящиеся в клетках разных зародышевых листков, функционируют различным образом. Об этом можно судить по исследованиям, показывающим тесную зависимость характера ядерной активности от состава окружающей цитоплазмы ([17]). Следовательно, надо допустить, что во время гаструляции функционируют ядра, дифференцированные обратимо. Необратимая дифференцировка наступает соответственно позже. Об этом же говорят опыты по образованию адаптивных ферментов в эмбриональных клетках амфибий ([18]). До гаструляции клетки всех зародышевых листков способны к индуцированному синтезу триптофанпероксидазы, после гаструляции — только клетки будущего кишечника. Можно, таким образом, предполагать, что дифференцировка ядер и возникновение необратимости этой дифференцировки являются различными процессами. Первый из них связан с эухроматиновой частью хромосом, второй, как сейчас это предполагается ([19]), с гетерохроматином. Состояние steady state, которым также объясняют стабильность дифференцированных клеток ([20]), должно быть в таком случае ограничено границами ядра, поскольку пересаженные ядра способны поддерживать состояние дифференцировки в ряду поколений.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
18 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Нейфах, Журн. общ. биол., **20**, 202 (1959). [2] А. А. Нейфах, ДАН, **132**, № 6 (1960). [3] А. А. Нейфах, И. Т. Расс, ДАН, **135**, № 6 (1960). [4] W. Shumway, Anat. Rec., **78**, 139 (1940). [5] F. Baltzer, Symp. Soc. Exp. Biol., **6**, 230 (1952). [6] J. A. Moore, Advances Genetics, **7**, 139 (1955). [7] G. Frankhauser. Analysis of Development Philad., 1955, p. 126. [8] W. Schönmann, Roux' Arch., **138**, 345 (1938). [9] T. J. King, R. Briggs, J. Exp. Zool., **123**, 61 (1953). [10] J. Brachet, Arch. Biol., **65**, 1 (1954). [11] P. S. Chen, Exp. Cell. Res., **5**, 275 (1953). [12] C. Zeller, Roux' Arch., **143**, 311 (1956). [13] R. Briggs, E. U. Green, T. J. King, J. Exp. Zool., **116**, 455 (1951). [14] А. А. Нейфах, Биохимия, № 4 (1960). [15] L. G. Barth, J. Exp. Zool., **103**, 463 (1946). [16] T. J. King, R. Briggs, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **41**, 321 (1955). [17] H. Kroeger, Chromosoma, **11**, 129 (1960). [18] R. N. Stearus, A. B. Kostellow, The Chemical Basis of Development, Baltimore, 1958, p. 448. [19] T. M. Sonneborn, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **46**, 149 (1960). [20] Б. С. Эфрусси, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 5

ЭМБРИОЛОГИЯ

Е. Ф. ПОЛИКАРПОВА и М. В. НЕВЗГОДИНА

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ЯИЧНИКОВ НОВОРОЖДЕННЫХ ЯРОК РОМАНОВСКОЙ ПОРОДЫ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 VI 1960)

Романовская порода — самая плодовитая из всех овец, разводимых в СССР ([1-5]). Имеются основания считать ее разновидностью северной коротхвостой овцы, образовавшейся под влиянием климатических и кормовых условий, систематического отбора и подбора ([6,7]). По материалам Л. Ф. Смирнова ([1]) и С. Г. Давыдова ([8]), у романовских овец бывает лишь 18—19% одинцов, остальные же пометы — многоплодные.

Имея способность вынашивать большие пометы, романовские овцы не отличаются ни крупным размером, ни большим весом. Взрослые матки в среднем весят около 45 кг. Вес ягнят при рождении имеет большие колебания. По нашим данным, у одинцов он равен в среднем 3,5 кг, у двойневых 2,8 кг, у тройневых 2,5, у четверневых 2,2 кг, у пятерневых 2,0 кг. Как следует из приведенных цифр, вес ягнят многоплодных пометов при рождении значительно ниже, чем у одинцовых. В связи с этим представляет особый интерес сравнительное изучение степени развития отдельных органных систем у одновозрастных ягнят одинцов и многоплодных пометов.

Таблица 1

Толщина корковой зоны яичников новорожденных ягнят романовской породы (в микронах)

Новорожденные ягнята	Число ягнят	Толщина зоны	
		средн.	амплит. колеб.
Одинцовые	5	153	122,0—170,0
Двойневые	6	168	117,6—201,6
Тройневые	8	232	192,4—247,0

Настоящее исследование посвящается особенностям развития яичников у новорожденных ягнят романовской породы. Исследованию подвергались половые железы ярочек, из которых пять родились одинцами, шесть двойнями, восемь тройнями, две четвернями и одна — в числе пяти. Всего изучено 44 яичника. В связи с тем, что четверневых и пятерневых ягнят было очень мало, их данные учитывались лишь частично.

Способ фиксации объектов, приготовление гистологических срезов, их окраска, методика исследования отдельных тканей яичников, определение количества и характера развития половых клеток нами уже описывались в предыдущих работах ([9-11]). Эту методику мы применяли и в данном исследовании.

Одним из показателей степени развития яичников может служить толщина корковой зоны. При изучении половых желез плодов и ягнят других пород было установлено, что с возрастом эта зона становится тоньше ([9,10]). При отставании в развитии яичников корковая зона их остается более толстой.

Изучение корковой зоны яичников новорожденных ягнят показало, что у одинцов она была тоньше, чем у ягнят многоплодных пометов. Средняя толщина зоны у одинцов равна 153 μ, у двойневых ягнят она толще на 15, а у тройневых на 79 μ (табл. 1). Следовательно, развитие этой зоны протекает у последних медленнее.

Кроме того, показателем степени развития яичников служит количество овоцитов, размеры и степень их развития. Овоциты на протяжении всего онтогенеза животного находятся в корковой зоне яичника и окружены плоским фолликулярным эпителием. В фолликул они развиваются лишь в том случае, когда оказываются в сосудистой зоне яичника. В этом случае их фолликулярный эпителий становится кубическим и затем многорядным. У овец овоциты появляются в период утробного развития. Вначале они располагаются группами в виде пфлюгеровских масс, окруженных общим фолликулярным эпителием. При последующем развитии яичников овоциты в корковой зоне располагаются раздельно, и каждый из них окружен собственным плоским эпителием (рис. 1). В яичниках одинцовых и двойневых новорожденных ягнят романовской породы пфлюгеровские массы встречаются реже, чем в яичниках тройневых ягнят, где их очень много.

Находящиеся в корковой зоне яичников новорожденных ягнят овоциты по размерам и состоянию ядер различны. На гистологических препаратах, фиксированных нейтральным формалином и окрашенных гематоксилином Карраччи с докраской эозином, ядра выглядят по-разному. В одних клетках они интенсивно окрашены, с четко очерченными границами и более мелких размеров. Ядра других овоцитов находятся в разных фазах митотического деления. Третья группа овоцитов имеет распыленные, диффузные ядра. На гистологических срезах такие овоциты кажутся безъядерными (рис. 1).

Число овоцитов в корковой зоне яичников новорожденных ягнят романовской породы подсчитывалось по 100 полям зрения микроскопа с ок. 15 и об. 40; вычислялось среднее число для одного поля, что и служило характеристикой количества овоцитов для ягненка. В результате таких подсчетов установлено, что в яичниках одинцовых ягнят среднее количество овоцитов больше, чем у двойневых и тройневых (табл. 2): у одинцов в пределах 10—21, у двойневых 4—16 и у тройневых 8—17.

Таблица 2

Количество овоцитов у новорожденных ягнят романовской породы (в поле зрения микроскопа)

Новорожденные ягнята	Число ягнят	Число овоцитов		% овоцитов с темными ядрами	
		средн.	амплит. колеб.	средн.	амплит. колеб.
Одинцовые	5	15	10,4—21,1	12	10,7—11,8
Двойневые	6	10	4,2—16,0	12	8,1—15,2
Тройневые	8	11	7,8—16,5	6	4,0—11,1

Одновременно с этим проводился подсчет и устанавливался относительный процент овоцитов с темными ядрами. Такого рода клетки мы относили к молодым формам овоцитов. Количество их может характеризовать степень способности яичников к образованию половых клеток. При этом было выяснено, что у одинцовых и двойневых новорожденных ягнят романовской породы количество темноядерных овоцитов одинаково, а у тройневых ягнят оно почти в два раза меньше (табл. 2). Следует, однако, подчеркнуть, что процентное соотношение овоцитов не дает еще представления о степени зрелости яичников. Так, общее количество овоцитов у двойневых ягнят при рождении меньше, чем у одинцовых, хотя процент молодых овоцитов у тех и других сходен. Этот факт можно объяснить различием темпа смены генераций половых клеток в яичниках в процессе эмбрионального развития.

Факт гибели и пополнения половых клеток в процессе онтогенеза у различных млекопитающих установлен рядом авторов ([12-15]). Некоторые из них утверждают, что такие процессы совершаются в яичниках животных

циклически, и устанавливают длину таких циклов. При исследовании развития яичников у плодов советского мериноса мы наблюдали наличие такой цикличности, но определить длину нам не удалось ([9],[11]). У ягнят в многоплодных пометах, по-видимому, таких циклов в эмбриогенезе яичника, в связи с некоторым отставанием развития этого органа, меньше.

В корковой зоне яичников новорожденных ягнят романовской породы овоциты и их ядра различны по размерам. Определение их средних размеров для каждой особи производилось нами на основании ста измерений. Средняя величина зависела от преобладания в яичнике молодых или зрелых овоцитов. При большом проценте молодых овоцитов средние числа были меньше. Если в корковой зоне яичников преобладали зрелые овоциты, то средние величины были больше.

Проведенные измерения половых клеток и их ядер в корковой зоне яичников новорожденных ягнят романовской породы указывают, что они крупнее у двойневых и тройневых ягнят. Этот факт объясняется наличием в яичниках одинцов большего количества молодых половых клеток и большей динамичностью их половых желез. В яичниках двойневых и тройневых ягнят овоцитов меньше, а размеры их крупнее (табл. 3).

Таблица 3

Размеры овоцитов и их ядер у новорожденных ягнят романовской породы (в микронах)

Новорожденные ягнята	Число ягнят	Размер овоцитов		Размер ядер	
		средн.	амплит. колеб.	средн.	амплит. колеб.
Одинцовые	5	21	20,2—22,8	10	8,3—11,9
Двойневые	6	24	20,8—25,4	10	9,1—10,6
Тройневые	8	24	21,8—27,3	11	8,8—12,7

Наиболее ярким показателем степени развития яичников может служить факт появления в них граафовых фолликулов и образование фолликулярной зоны. Предыдущие наши исследования, посвященные развитию половых желез плодов и ягнят овец разных пород, позволили составить довольно полное представление о ходе этого процесса. Установлено, что фолликулы формируются из овоцитов при обязательном условии расположения их не в корковой, а в сосудистой зоне яичника. Первым признаком образования фолликула служит утолщение фолликулярного эпителия, клетки которого приобретают кубическую форму. Быстро размножаясь, они увеличивают ряды фолликулярного эпителия. Позднее между клетками появляются полости, от размера которых зависит величина фолликула. Первые фолликулы в яичниках плодов и ягнят гибнут, не достигая больших размеров. Затем появляются единичные фолликулы с полостью, число их увеличивается, и позднее, когда их становится много, они образуют фолликулярную зону, которая располагается в яичнике на периферии сосудистой зоны.

Определяя степень развития яичников новорожденных ягнят романовской породы по формированию фолликулов, мы условно разделили этот процесс на четыре фазы. I фаза характеризуется наличием в ней только первичных фолликулов, отличающихся от овоцитов кубическим однорядным эпителием и находящихся в сосудистой зоне (рис. 2). II фаза — наличием, кроме первичных, также и развивающихся фолликулов, с многорядным эпителием, но не содержащих полости (рис. 3). III фаза — наличием, кроме названных форм, немногочисленных полостных фолликулов, расположенных на разных участках сосудистой зоны. IV фаза характеризуется наличием граафовых пузырьков, формирующих фолликулярную зону яичников (рис. 4).

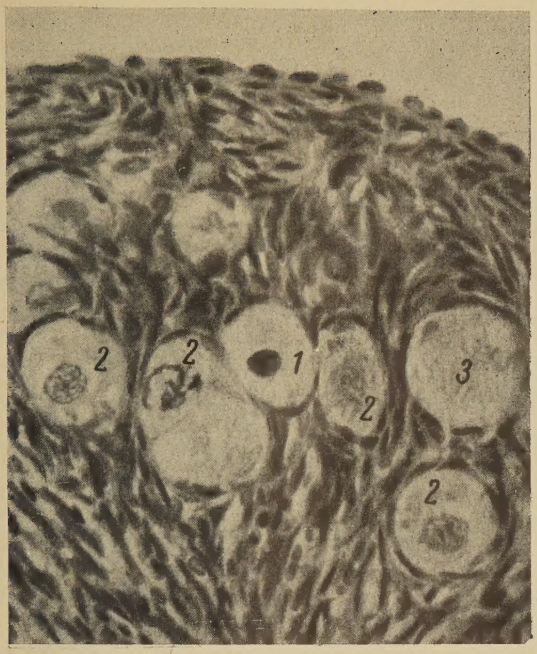


Рис. 1. Корковая зона яичника двойневого ягненка. 280 ×. *1* — овоцит с темным ядром, *2* — овоциты с ядрами различных фаз митотического деления, *3* — овоцит с диффузным ядром

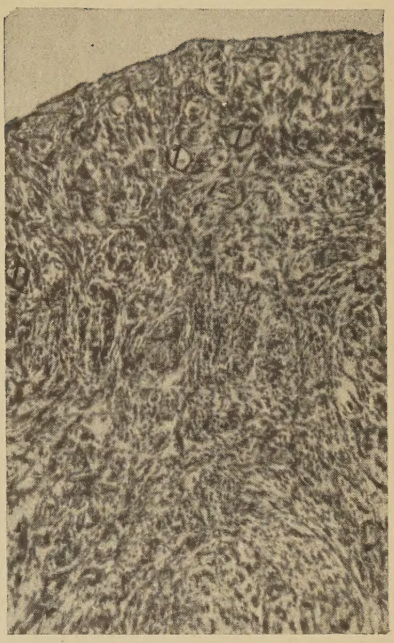


Рис. 2. Гистологический срез яичника тройневого ягненка. 56×. *1* — первичные фолликулы

Рис. 3. Гистологический срез яичника двойневого ягненка. 56×. *1* — первичный фолликул, *2* — развивающиеся фолликулы

Рис. 4. Гистологический срез яичника одинцового ягненка. 56×. *1*—первичные фолликулы, *2*—развивающиеся фолликулы, *3* — фолликулы с полостью

Распределив всех ягнят соответственно этим фазам развития фолликулов в яичниках, мы установили, что у четырех из пяти одинцовых ягнят яичники находятся в IV фазе и только у одного ягненка яичники отстали в развитии (табл. 4). У трех из шести двойневых ягнят яичники можно отнести к IV фазе, у двух к III фазе и у одного ко II фазе. У восьми тройневых ягнят не было ни одного яичника, который можно было бы отнести к IV или III фазе развития, так как полостные фолликулы в них совсем отсутствовали. У пяти из них яичники соответствовали II и у трех I фазе развития. По степени формирования фолликулов и отсутствию фолликулярной зоны яичники одного из четверневых и одного пятерневого ягненка можно отнести к I фазе развития и второго четверневого — ко II фазе (табл. 4).

Таблица 4

Образование фолликулов у новорожденных ягнят романовской породы

Новорожденные ягнята	Число ягнят	Фазы развития			
		I	II	III	IV
Одинцовые	5	0	1	0	4
Двойневые	6	0	1	2	3
Тройневые	8	3	5	0	0
Четверневые	2	1	1	0	0
Пятерневые	1	1	0	0	0

Представленный материал убедительно показывает, что яичники новорожденных ягнят многоплодных пометов романовских овец отстают в развитии от яичников одинцовых ягнят. При этом чем многоплоднее пометы, тем сильнее выражено отставание.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
19 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Ф. Смирнов, Романовская овца Ярославской области, 1937. [2] Е. Ф. Поликарпова. Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 4 (1951). [3] Е. П. Панфилова, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 4 (1951). [4] А. И. Панин, Романовские овцы, М., 1958. [5] Т. В. Горб, Вестн. животноводства, в. 2 (1948). [6] М. Ф. Иванов, Овцеводство, изд. 4, 1940. [7] Г. В. Медведев, Романовская овца, 1925. [8] С. Г. Давыдов, Л. Ф. Смирнов, и др., Работа по селекции романовских овец. Ярославская оп. ст., 1926. [9] Е. Ф. Поликарпова, ДАН, 109, № 4, (1956). [10] Е. Ф. Поликарпова, ДАН, 124 № 5 (1959). [11] Е. Ф. Поликарпова, Тр. Инст. морфол. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 23 (1959). [12] E. Bujard, Rev. suisse zool., 60, 4 (1953). [13] M. E. Sneider, Am. J. Anat., 67, (1940). [14] T. Sakai, Japan. J. veterin. Res., 3, 4 (1955). [15] W. Burkl, Zs. Zellforsch., 41, 5 (1955).